



**You have downloaded a document from  
RE-BUS  
repository of the University of Silesia in Katowice**

**Title:** Badanie własności magnetycznych wybranych związków międzymetalicznych typu  $Gd_{1-x}Y_xTM$  ( $T=Ni, Pd$ ;  $M=In, Sn$ )

**Author:** Magdalena Wicher

**Citation style:** Wicher Magdalena. (2013). Badanie własności magnetycznych wybranych związków międzymetalicznych typu  $Gd_{1-x}Y_xTM$  ( $T=Ni, Pd$ ;  $M=In, Sn$ ). Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIWERSYTET ŚLĄSKI  
W KATOWICACH



Biblioteka  
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki  
i Szkolnictwa Wyższego

UNIWERSYTET ŚLĄSKI W KATOWICACH



**MAGDALENA WICHER**

**BADANIE WŁASNOŚCI MAGNETYCZNYCH  
WYBRANYCH ZWIĄZKÓW MIĘDZYMETALICZNYCH  
TYPU  $Gd_{1-x}Y_xTM$  ( $T=Ni, Pd$ ;  $M=In, Sn$ )**

**Rozprawa doktorska wykonana pod kierunkiem:**

**Dr hab. Krystyny Mateji-Kaczmarskiej**

**Katowice 2013**

*Rozprawa doktorska została wykonana w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego Instytutu  
Fizyki im. Augusta Chelkowskiego*



Dv BG 3354

## **Podziękowania**

Pragnę podziękować Pani **Prof. dr hab. Krystynie Mateji-Kaczmarskiej** za umożliwienie realizacji pracy, okazaną pomoc, życzliwość i cenne uwagi podczas pisania rozprawy,

Pani **Prof. dr hab. Alicji Ratusznej** za okazaną życzliwość, pomoc i cenne wskazówki na wszystkich etapach pisania rozprawy,

Panu **dr Arturowi Chrobakowi** za pomoc w realizacji pomiarów na magnetometrze SQUID i okazaną życzliwość,

**Pani dr Joannie Klimontko i Panu Markowi Pawlikowi** za pomoc podczas pomiarów i analiz struktury krystalicznej oraz życzliwość,

Pani **dr Monice Oboz; dr Agnieszce Szurko; dr Magdalenie Szubce, dr Katarzynie Balin; dr Annie Bajorek; dr Marzenie Kwiecień; dr Markowi Kulpie; dr Jerzemu Kubackiemu; dr Jerzemu Gorausowi, dr Agacie Walencik i dr Annie Pasewicz-Sokół** za wsparcie, życzliwość, koleżeństwo i cenne wskazówki oraz wszystkim **Pracownikom i Doktorantom Zakładu Fizyki Ciała Stałego** Instytutu Fizyki za wsparcie, uśmiech i pomoc podczas całej mojej „naukowej wędrówki”.

Serdeczne podziękowania pragnę również złożyć **Rodzicom** bez których ogromnego wsparcia napisanie tej pracy nie byłoby możliwe.



## SPIS TREŚCI

<b>Wstęp</b> .....	1
<b>Cele pracy</b> .....	4

## WSTĘP TEORETYCZNY

### Rozdział 1

#### **Własności metali ziem rzadkich oraz ich związków**

1.1 Metale ziem rzadkich.....	5
1.2 Oddziaływania pomiędzy pierwiastkami ziem rzadkich R-R.....	6
1.3 Oddziaływania pomiędzy metalami przejściowymi T-T.....	9
1.4 Oddziaływanie pierwiastków ziem rzadkich R z metalami przejściowymi T.....	11
1.5 Własności związków międzymetalicznych GdTM (T=Ni,Pd;M=Sn,In).....	12

### Rozdział 2

#### **Podstawy elektronowego rezonansu spinowego (ESR)**

2.1 Klasyczny obraz rezonansu spinowego.....	17
2.2 Kwantowy obraz rezonansu spinowego.....	19

### Rozdział 3

#### **Elektronowy rezonans spinowy (ESR) na zlokalizowanych momentach magnetycznych w metalach**

3.1 Modele opisujące zjawisko ESR na zlokalizowanych momentach magnetycznych w metalach.....	26
--	----

# BADANIA EKSPERYMENTALNE

## Rozdział 4

### Techniki eksperymentalne

4.1 Technologia otrzymywania badanych związków.....	31
4.2 Wyznaczenie struktury krystalicznej metodą dyfrakcji rentgenowskiej.....	33
4.3 Pomiary własności magnetycznych z zastosowaniem magnetometru SQUID.....	34
4.4 Badanie metodą elektronowego rezonansu spinowego (ESR).....	35

## Rozdział 5

### Charakterystyka związków $Gd_{1-x}Y_xTM$ ( $T=Ni, Pd; M=Sn$ )

5.1 Struktura krystaliczna związków szeregów $Gd_{1-x}Y_xTM$ ( $T=Ni, Pd; M=Sn$ ).....	38
5.2. Badanie własności magnetycznych związków $GdNiSn$ oraz $Gd_{0.1}Y_{0.9}NiSn$ .....	45
5.3 Badanie mikroskopowych własności szeregu $Gd_{1-x}Y_xNiSn$ metodą ESR.....	48
5.4 Analiza własności magnetycznych związków szeregu $Gd_{1-x}Y_xPdSn$ .....	54
5.5 Badanie własności magnetycznych metodą elektronowego rezonansu spinowego (ESR) szeregu $Gd_{1-x}Y_xPdSn$ .....	66
5.6 Podsumowanie i dyskusja uzyskanych wyników eksperymentalnych dla szeregów $Gd_{1-x}Y_xNiSn$ i $Gd_{1-x}Y_xPdSn$ .....	71

## Rozdział 6

### Charakterystyka związków $Gd_{1-x}Y_xTM$ ( $T=Ni,Pd$ ; $M=In$ )

6.1 Struktura krystaliczna związków szeregów $Gd_{1-x}Y_xTM$ ( $T=Ni,Pd$ ; $M=In$ ).....	73
6.2 Analiza własności magnetycznych związków szeregu $Gd_{1-x}Y_xNiIn$ .....	79
6.3 Badanie własności magnetycznych związków szeregu $Gd_{1-x}Y_xPdIn$ .....	90
6.4 Badanie własności magnetycznych związków szeregów $Gd_{1-x}Y_xNiIn$ i $Gd_{1-x}Y_xPdIn$ metodą elektronowego rezonansu spinowego (ESR) .....	100
6.5 Podsumowanie i dyskusja wyników eksperymentalnych dla szeregów $Gd_{1-x}Y_xNiIn$ i $Gd_{1-x}Y_xPdIn$ .....	104

## Rozdział 7

### Podsumowanie i dyskusja uzyskanych wyników dla szeregów $Gd_{1-x}Y_xTM$

( $T=Ni,Pd$ ; $M=Sn,In$ ).....	106
--------------------------------	-----

Wnioski.....	122
--------------	-----

### Bibliografia

### Spis tabel i rysunków





## Wstęp

Związki międzymetaliczne ziem rzadkich z uwagi na interesujące własności magnetyczne stały się w ciągu ostatnich lat przedmiotem wielu badań.

Paramagnetyzm metali ziem rzadkich jest niemalże całkowicie uwarunkowany elektronami  $4f$ , leżącymi głęboko wewnątrz atomów. Elektrony przewodnictwa (CE) wywierają nieznaczny wpływ na podatność magnetyczną.

Dla elektronów  $4f$  oddziaływanie L-S jest silniejsze od innych oddziaływań (np. z polem krystalicznym). Jony RE w metalu wykazują dobrze zlokalizowane momenty magnetyczne, zbliżone do momentów jonów swobodnych i są zwykle trójwartościowe (z wyjątkiem Ce, Eu, Yb). Funkcje falowe w związkach międzymetalicznych nie pokrywają się i zachowują swój zlokalizowany charakter, co uniemożliwia silną bezpośrednią wymianę  $4f-4f$ , która wyjaśniłaby np. wysokie temperatury przejścia dla Gd ( $T_c=300K$ ). Natomiast możliwe jest pośrednie oddziaływanie wymienne poprzez elektrony przewodnictwa – oddziaływanie RKKY mające oscylujący, dalekozasięgowy charakter. Teoria RKKY jest najczęściej stosowana do opisu magnetycznych własności ziem rzadkich i stopów RE-B, gdzie B jest metalem niemagnetycznym. Dla rozcieńczonych stopów i związków metalicznych typu  $3d$  nakrywanie się funkcji falowych  $d$  pozwala mówić o bezpośredniej wymianie  $d-d$ , jednakowoż nie wyjaśnia to obserwowanych wielkości temperatury Curie czy temperatury Neëla.

Interesujące własności trójwartościowego jonu gadolinu ( $Gd^{3+}$ ) sprawiły, że związki międzymetaliczne z gadolinem stały się obiektem wszechstronnych badań. Ten szczególny, paramagnetyczny, trójwartościowy jon znajduje się w stanie S. Posiada do połowy zapełnioną powłokę  $4f$  i jego stan podstawowy to  $^6S_{7/2}$ , a wartość  $L=0$ .

W niniejszej pracy, jako związki wyjściowe wybrano: GdNiSn, YNiSn, GdPd-Sn oraz GdNiIn i GdPdIn, przebadane wcześniej między innymi przez [1],[2],[3].

Posłużyły one jako baza do utworzenia czterech nowych szeregów związków o różnych koncentracjach jonów  $Gd^{3+}$ . Nowe związki tworzone z wyjściowych, poprzez podstawianie gadolinu itrem i jednocześnie tworząc związki, w których zamiast niklu zastosowano pallad, a zamiast cyny –ind.

Stopy RTSn [(R - ziemia rzadka, T - metal przejściowy)] wykazują różnorodne własności magnetyczne i strukturalne. Większość z tych związków jest antyferromagnetyczna w niskich temperaturach [1]. Magnetyczne własności i struktura krystaliczna dla związków GdNiSn oraz YNiSn zostały dosyć dobrze przebadane i opisane w literaturze przedmiotu. Związki szeregu  $Gd_{1-x}Y_xTSn$  ( $T = Ni, Pd$ ) dotąd przebadane krystalizowały w strukturze rombowej  $TiNiSi$ , w grupie przestrzennej  $Pnma$  [1]. Dla związków YNiSn i GdNiSn przeprowadzono również badania własności magnetycznych na podstawie których wykazano, że YNiSn jest paramagnetykiem Pauliego, a związek GdNiSn antyferromagnetykiem z temperaturą przejścia magnetycznego  $T_N \sim 11$  K oraz momentem nasycenia  $\mu_{sat} \sim 7\mu_B$  [2].

Dla związku GdPdSn, podobnie jak dla związków z Ni, struktura krystaliczna i własności magnetyczne zostały przebadane i uwzględnione w literaturze przedmiotu. Na podstawie badań struktury krystalicznej wyznaczono parametry sieci dla GdPdSn [4],[5], a wykonane pomiary magnetyczne wykazały, że związek jest antyferromagnetykiem z temperaturą przejścia magnetycznego  $T_N \sim 15$  K [6]. Do tej pory nie znaleziono podobnych badań dla związku, w którym za ziemię rzadką Gd wstawiano by niemagnetyczny pierwiastek itru (Y).

Ze względu na interesujące własności stopów z pierwiastkiem  $Gd^{3+}$  ( $^8S_{7/2}$ ), dla związków GdNiSn i GdPdSn przeprowadzono pomiary magnetyczne metodą elektro-nowego rezonansu magnetycznego (ESR) w zakresie temperatur 90-300 K w paśmie X [5]. W obszarze paramagnetycznym dla związków GdTM ( $T = Ni, Pd$ ;  $M = Sn$ ) czynnik  $g$  był zależny od temperatury i szerokości linii rezonansowej  $DH$ . Szerokość linii rezonansowej dla GdNiSn i GdPdSn rosła liniowo wraz z temperaturą, natomiast nachylenie linii rezonansowej Korringa było małe i zależne od metalu T.

Takie zachowanie powyższych wartości może być uwarunkowane występowaniem silnego efektu „wąskiego gardła” (bottleneck effect) ESR dla zlokalizowanych momentów  $Gd^{3+}$  w metalach. Efekt „wąskiego gardła” oraz ESR na zlokalizowanych momentach magnetycznych w metalach omówiony zostanie bliżej w rozdziale 3.

Rozprawa składa się z siedmiu rozdziałów poprzedzonych krótkim wstępem i sprecyzowanymi celami pracy. W rozdziale pierwszym opisano własności metali ziem rzadkich oraz ich związków, uwzględniając oddziaływania pomiędzy: pierwiastkami ziem rzadkich (R-R), metalami przejściowymi (T-T) oraz

oddziaływania pomiędzy ziemiami rzadkimi z metalami przejściowymi (R-T). W tym rozdziale na podstawie literatury omówiono również własności związków międzymetalicznych GdTM i YTM ( $T=\text{Ni, Pd; M}=\text{Sn, In}$ ).

Zjawisko rezonansu spinowego (ESR) oraz ESR na zlokalizowanych momentach magnetycznych w metalach przedstawiono kolejno w rozdziałach drugim i trzecim. W rozdziale trzecim szerzej omówiono *efekt wąskiego gardła*.

Rozdział czwarty opisuje techniki eksperymentalne jakimi się posługiwano podczas badań związków GdTM i YTM, a mianowicie: wyznaczenie parametrów struktury krystalicznej (XRD - *X-ray diffraction*) za pomocą rentgenowskiego dyfraktometru proszkowego (firmy Siemens D-5000), pomiary własności magnetycznych z zastosowaniem magnetometru SQUID (firmy Quantum Design MPMS XL-7) oraz technikę elektronowego rezonansu spinowego (ESR).

Rozdziały piąty i szósty omawiają szczegółowo wyniki badań dla wybranych związków szeregów:  $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  i  $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{PdSn}$  oraz  $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiIn}$  i  $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{PdIn}$ .

Wybór takich metod badawczych miał na celu pokazanie korelacji pomiędzy strukturą krystaliczną, a uporządkowaniem magnetycznym.

Uzyskane wyniki jednostkowych, szczegółowych eksperymentów zebrano i poddano usystematyzowaniu oraz ich ocenie w rozdziale siódmym- podsumowaniu i dyskusji uzyskanych wyników, po którym zamieszczono wnioski.



## Rozdział 1

### Własności metali ziem rzadkich oraz ich związków

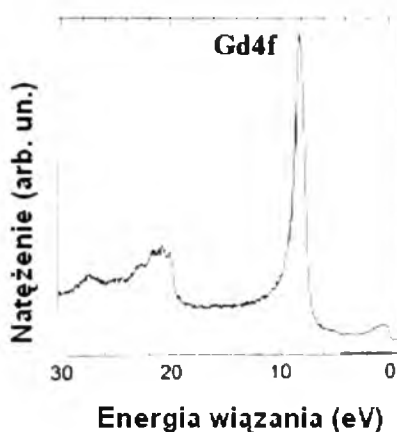
#### 1.1 Metale ziem rzadkich

Jony grup ziem rzadkich (RE) (od La=57 do Lu=71) charakteryzują się częściowo wypełnioną powłoką  $4f$  położoną głęboko wewnątrz jonu i ekranowaną przez powłoki  $5s^2 5p^6$  od oddziaływań z sąsiednimi jonami. Dla elektronów  $4f$  oddziaływanie L-S jest silniejsze od innych oddziaływań (np. z polem krystalicznym). Efektywny moment magnetyczny swobodnego jonu jest dany przez  $g\mu_B\sqrt{J(J+1)}$  i obserwowane dla jonów ziem rzadkich w ciele stałym wartości momentu magnetycznego nie różnią się zasadniczo od wartości dla jonu swobodnego. Jony RE w metalu również wykazują dobrze zlokalizowane momenty magnetyczne zbliżone do momentów jonów swobodnych. Swobodne jony ziem rzadkich są zwykle trójwartościowe (z wyjątkiem Ce, Eu, Yb).

Trójwartościowy jon gadolinu ( $Gd^{3+}$ ) szczególny trójwartościowy jon znajduje się w stanie S. Posiada do połowy wypełnioną powłokę  $4f$  i jego stan podstawowy to  ${}^6S_{7/2}$ . Magnetyzm tego pierwiastka oraz jego związków określony jest przez zlokalizowany, wysokospinowy moment na powłoce  $4f$  i pośrednie oddziaływanie pomiędzy zlokalizowanymi momentami (za pośrednictwem elektronów przewodnictwa). Funkcje falowe w związkach międzymetalicznych nakrywają się i zachowują swój zlokalizowany charakter, co uniemożliwia silną bezpośrednią wymianę  $4f-4f$ , która wyjaśniłaby np. wysokie temperatury przejścia dla Gd ( $T_c=300K$ ). Możliwe jest natomiast pośrednie oddziaływanie wymienne poprzez elektrony przewodnictwa – oddziaływanie RKKY mające oscylujący dalekozasięgowy charakter, które zostało dokładniej omówione w podrozdziale 1.1. Dla rozcieńczonych stopów i związków metalicznych typu  $3d$  nakrywanie się funkcji falowych  $d$  pozwala mówić o bezpośredniej wymianie  $d-d$ , ale to jednakowoż nie wyjaśnia obserwowanych wielkości temperatur Curie czy Neila [13].

W oddziaływaniach magnetycznych ziem rzadkich istotną rolę odgrywają elektrony  $5d$ . Uczestniczą one w pośredniej wymianie pomiędzy zlokalizowanymi momentami magnetycznymi powłoki  $4f$  [14].

Na rysunku 1.1 przedstawione zostało widmo XPS pasma walencyjnego czystego gadolinu.



**Rys. 1.1** Widmo XPS pasma walencyjnego gadolinu

Opis związków międzymetalicznych utworzonych na bazie ziem rzadkich i metali przejściowych typu R-T jest skomplikowany [8],[9] ze względu na zróżnicowaną naturę typów momentów magnetycznych i oddziaływań między nimi. Własności metali i związków między metalicznych możemy jednak opisać poprzez oddziaływania :

- R-R dla pierwiastków ziem rzadkich
- T-T pomiędzy metalami przejściowymi
- R-T pomiędzy pierwiastkami ziem rzadkich i metalami przejściowymi.

## **1.2 Oddziaływania pomiędzy pierwiastkami ziem rzadkich R-R**

Metale ziem rzadkich charakteryzują bardzo wąskie poziomy  $4f$ , które są dobrze zlokalizowane i ekranowane od wpływu pola krystalicznego, poprzez elektrony zewnętrznych powłok. Powoduje to, iż oddziaływanie bezpośrednie w tym przypadku nie jest możliwe. Oddziaływanie magnetyczne pomiędzy zlokalizowanymi na powłoce  $4f$  spinowymi momentami magnetycznymi jest możliwe za pośrednictwem elektronów przewodnictwa i nosi nazwę RKKY od nazwisk: Ruderman, Kittel, Kasuya i Yoshida. Założenia modelu RKKY głoszą, że :

- elektrony przewodnictwa tworzą niespolaryzowany gaz quasi-swobodnych elektronów,

- nie ma bezpośredniego sprzężenia pomiędzy spinami  $4f$  dwóch jonów:  $S_i$  i  $S_j$  w położeniach sieciowych  $R_i$  i  $R_j$ ,
- elektrony przewodnictwa są typu S, co oznacza, że ich moment orbitalny  $L$  jest równy zero,
- oddziaływanie  $H_{sf}$  między spinem elektronu przewodnictwa  $s_i$  a spinem  $S_i$  jonu  $4f$  w pozycji  $R_i$  jest lokalne i typu Heisenberga,

$$(1) \quad H'_{sf} = - \left( \frac{2\Gamma}{\Omega} \right) s_i S_i,$$

$\Gamma$  - stała sprzężenia wymiennego między elektronem przewodnictwa a spinem jonu  $4f$ ,

$\Omega$  - objętość atomowa  $V/N$  dla  $N$  spinów w objętości  $V$ .

Zgodnie z założeniami modelu RKKY pierwsza poprawka do energii  $E_0$  znika :

$$(2) \quad E_0^{(1)} = \langle 0, F | H'_{sf} | 0, F \rangle$$

a poprawka drugiego rzędu do energii  $E_0$  wynosi:

$$(3) \quad E_0 = - \sum_{i>j} J_{ij}^{RKKY} \langle S_i S_j \rangle,$$

ze stałymi sprzężenia:

$$(4) \quad J_{ij}^{RKKY} = \frac{4\Gamma^2}{N^2 \Omega^2} \sum_{k, k'} \frac{e^{i\mathbf{k}' \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}}{E(\mathbf{k}') - E(\mathbf{k})},$$

$E(k') > E_F$ ,  $E(k) \leq E_F$ ,  $E_F$  - energia Fermiego.

Przy dodatkowym założeniu, że energia  $E(k)$  może być przybliżona przez wprowadzenie masy efektywnej  $m^*$  dla elektronów przewodnictwa możemy zapisać

$$E(k) = k^2/2m^*$$

Wtedy stała sprzężenia przyjmuje postać:

$$(5) \quad J_{ij}^{RKKY} = \frac{\Gamma^2 k_F^6}{\pi^3 E_F} F(k_F |R_i - R_j|),$$

$$(6) \quad F(x) = \frac{x \cos x - \sin x}{x^4}$$



gdzie:

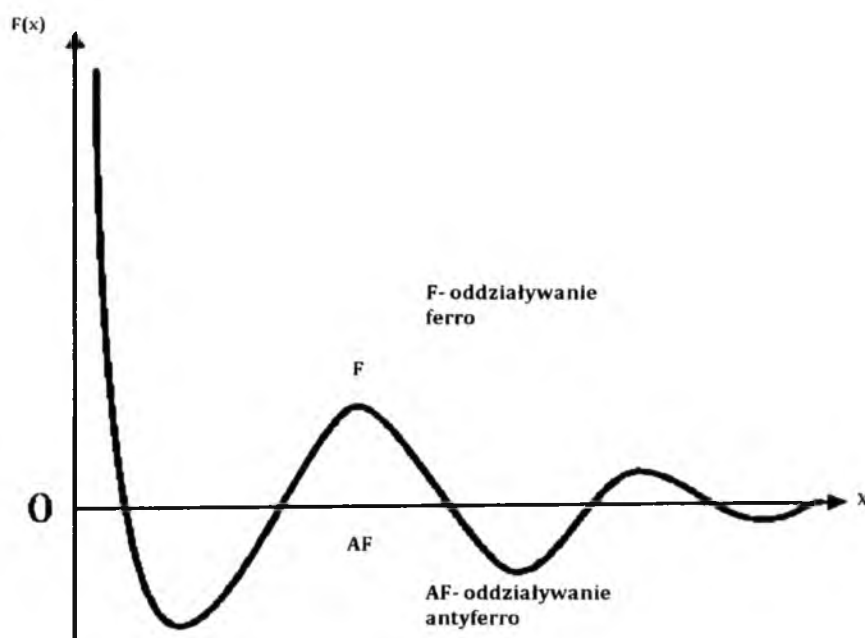
$x = 2k_F I R_i - R_j I$  - funkcja Rudermana i Kittla,

$k_F = (3\pi^2 n_e)^{1/3}$  - wektor falowy,

$n_e = ZN/V = Z/\Omega$  - gęstość elektronów przewodnictwa,

$Z$  - liczba elektronów przewodnictwa na atom.

Jeżeli całka wymiany jest większa od 0 ( $J_{ij} > 0$ ) to sprzężenie ma charakter typu ferromagnetycznego, natomiast jeśli jej wartość jest mniejsza niż 0 ( $J_{ij} < 0$ ) to typu antyferromagnetycznego.



**Rys.1.2** Przebieg zmian oddziaływań pomiędzy dwoma jonami w zależności od odległości  $R$ .

Dla dużych odległości  $R$  oddziaływanie RKKY maleje jak  $1/R^3$ , natomiast dla małych wartości  $x$  funkcja  $F(x)$  zachowuje się jak  $F(x) \sim 1/3x$ . Przy podstawieniu w pozycję sieciową jakiejś domieszki zmieni się  $k_F$ , a co za tym idzie charakter funkcji Rudermana - Kittla.

### 1.3 Oddziaływania pomiędzy metalami przejściowymi T-T

Funkcje falowe  $3d$  sąsiadujących atomów przekrywają się tworząc pasma energetyczne. Pasmowy charakter elektronów w ferromagnetykach opiera się na założeniu, że ruch elektronów w niezapełnionym paśmie opisywany jest funkcją Blocha. Magnetyzm tego typu układów można opisać przez jeden z najprostszych modeli, a mianowicie model Stonera. Zakłada on rozszczepienie wymiany pomiędzy dwoma podpasмами  $3d$  i wystąpienie momentu magnetycznego, kiedy jest to energetycznie korzystne, czyli gdy jest spełnione kryterium Stonera:

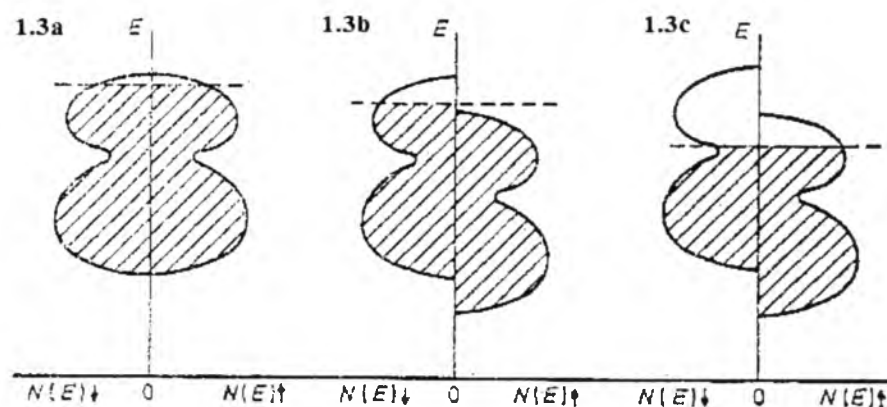
$$(7) \quad J_{dd} N(\epsilon_F) > 1$$

gdzie:

$J_{dd}$  - całka wymiany pomiędzy elektronami  $3d$ ,

$N(\epsilon_F)$  - gęstość stanów na poziomie Fermiego.

Poniżej przedstawiono schemat zależności gęstości stanów elektronów  $3d$  ze spinem w górę  $N(E)\uparrow$  i w dół  $N(E)\downarrow$  w skali energii dla trzech różnych przypadków: gdy kryterium Stonera nie jest spełnione; gdy kryterium jest spełnione i występuje rozszczepienie pasma z jednym podpasmem niewypełnionym oraz w trzecim przypadku z dwoma niewypełnionymi podpasmami.



**Rys.1.3** Schemat zależności gęstości stanów elektronów  $3d$  ze spinem w górę  $N(E)\uparrow$  i w dół  $N(E)\downarrow$  w skali energii dla trzech przypadków [1].

Dla przykładu, dla związków R - Ni momenty magnetyczne pojawiają się jako wynik niewypełnienia tylko jednego z dwóch podpasm  $3d$ . Poziom Fermiego położony jest pomiędzy szczytem pasma  $3d$  i pierwszym głównym maksimum w gęstości stanów (1.3b). Wzrost liczby elektronów  $3d$  prowadzi do obniżenia się momentu magnetycznego  $3d$  oraz redukcji rozszczepienia wymiany. W efekcie możemy spodziewać się obniżenia temperatury uporządkowania magnetycznego  $T_C$ . Inaczej jest dla związków z Fe, kiedy to, oba podpasma  $3d$  są niewypełnione, a rozszczepienie pasma w stanie magnetycznie uporządkowanym odpowiada sytuacji, gdzie poziom Fermiego leży pomiędzy minimum i maksimum krzywej gęstości stanów (1.3c). Wzrost liczby elektronów  $3d$  prowadzi najpierw do wzrostu momentu magnetycznego (aż do momentu wypełnienia jednego z podpasm  $3d$ , czemu towarzyszy wzrost  $T_C$ ), a dalszy wzrost koncentracji elektronów  $3d$  wiąże się z zapełnianiem drugiego podpasma, co powoduje obniżenie się momentu magnetycznego oraz spadek  $T_C$ .

## 1.4 Oddziaływanie pierwiastków ziem rzadkich R z metalami przejściowymi T.

Jeden z pierwszych modeli oddziaływania między jonami ziem rzadkich R, a metalami przejściowymi T został zaproponowany przez Campell'a w 1972 roku [10]. W tym modelu oddziaływania R-T realizowane są poprzez oddziaływania  $4f-5d-3d$ . Zakłada się, że elektrony przewodnictwa z powłoki  $5d$  atomu ziemi rzadkiej są sprzężone z  $3d$  elektronami metalu przejściowego. W atomach ziemi rzadkiej elektrony z powłoki  $5d$  są zawsze ustawione równolegle do elektronów z powłoki  $4f$ . W innym modelu Brooks [11] wskazał na istotną rolę hybrydyzacji powłok  $3d$  i  $5d$  w tych oddziaływaniach. Oddziaływanie wymienne między stanami  $4f$  i  $5d$  można zapisać wyrażeniem:

$$(8) \quad E_{4f-5d} = -2\Gamma_{4f-5d} S_{4f} S_{5d},$$

gdzie:

$\Gamma_{4f-5d} = \int g(n) \Psi_{4f}^2 \Psi_{5d}^2 dr$  - całka wymiany

$g(n)$  - funkcja gęstości stanów,

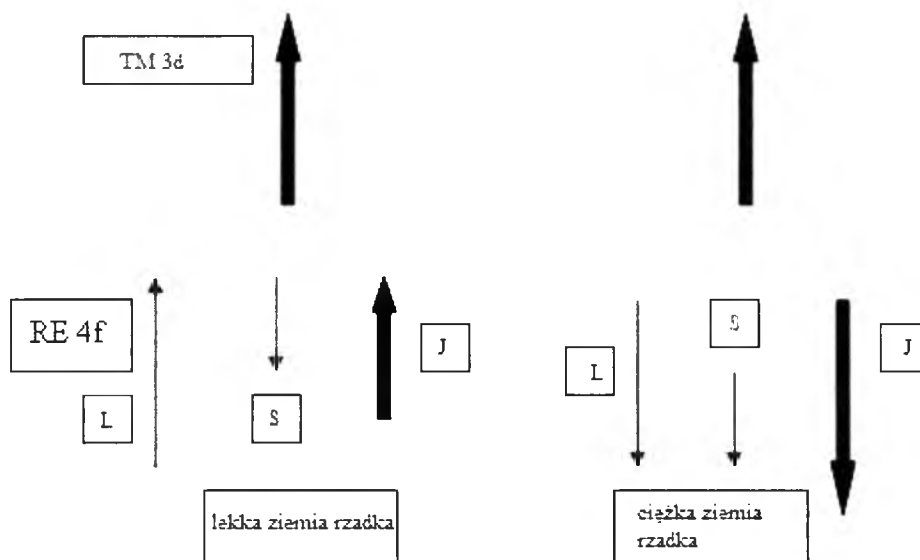
$\Gamma_{4f-5d} = [94 - 3.4(x-1)]$  meV, zawsze dodatnie

$x = 1$  dla Gd,  $2$  dla Tb itd.

Dla elektronów typu  $s$  i  $d$   $\Gamma_{4f-6s}, \Gamma_{4f-6p} \ll \Gamma_{4f-5d}$ .

Oddziaływanie wymiany zachodzące pomiędzy spinami elektronów ziemi rzadkiej R i metalu przejściowego T ma charakter pośredni i jest kombinacją dwóch oddziaływań. Pierwsze to wewnątrzatomowe, ferromagnetyczne oddziaływanie wymiany zachodzące pomiędzy spinami  $4f$  i  $5d$  jonów lantanowca. Natomiast drugie to międzyatomowe, antyrównoległe oddziaływanie zachodzące pomiędzy wędrownymi spinami  $5d$  i  $3d$  jest przyczyną istnienia ferromagnetycznego sprzężenia między jonami ziemi rzadkiej i metalu przejściowego dla lekkich pierwiastków R (RE) i antyferromagnetycznego dla ciężkich R (RE) [12].

Poniżej przedstawiono schemat oddziaływania spin-orbita w atomach RE i antyferromagnetycznego oddziaływania między spinowymi momentami RE i TM (T).



**Rys.1.4** Schematyczna ilustracja oddziaływania spin-orbita w atomach RE i antyferromagnetycznego oddziaływania między spinowymi momentami RE i TM [12].

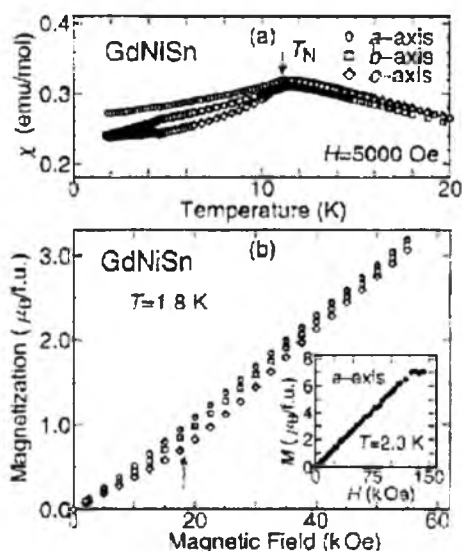
### 1.5 Własności związków międzymetalicznych GdTM i YTM ( T=Ni, Pd; M=Sn, In)

Stopy RTSn (R - ziemia rzadka - metal przejściowy) wykazują różnorodne własności magnetyczne i strukturalne. Większość z tych związków jest antyferromagnetyczna w niskich temperaturach [4]. Magnetyczne własności oraz struktura krystaliczna dla związków GdNiSn oraz YNiSn zostały przebadane i opisane w literaturze przedmiotu. Próbką GdNiSn krystalizowała w strukturze rombowej typu TiNiSi grupy przestrzennej Pnma [2], z kolei wyznaczenie parametrów sieci dla YNiSn dało wyniki : $a=7.115 \text{ \AA}$ ;  $b=4.449 \text{ \AA}$ ;  $c=7.665 \text{ \AA}$ , natomiast dla GdNiSn:  $a=7,199\text{\AA}$ ;  $b=4,464\text{\AA}$ ;  $c=7,677\text{\AA}$  [4].

Dla związków YNiSn i GdNiSn przeprowadzono również badania własności magnetycznych na podstawie których wykazano, że YNiSn jest paramagnetykiem Pauliego, a jego oszacowana z pomiarów odwrotność podatności wynosi  $1/\chi \sim 9(\text{emu/mol})^{-1}$  [3]. Z kolei związek GdNiSn okazał się antyferromagnetykiem z temperaturą przejścia magnetycznego  $T_N \sim 11 \text{ K}$  oraz momentem nasycenia  $\mu_{\text{eff}} \sim 7\mu_B$  [15].

W literaturze opisano również związek GdPdSn. Na podstawie badań struktury krystalicznej parametry sieci dla GdPdSn wynosiły odpowiednio:  $a=7,554 \text{ \AA}$ ;  $b=4,752 \text{ \AA}$ ;  $c=7,959 \text{ \AA}$  [1], a wykonane pomiary magnetyczne wykazały, że związek jest antyferromagnetykiem z temperaturą przejścia magnetycznego  $T_N \sim 15 \text{ K}$  [6],[65]. Brak jest dotąd w literaturze danych dotyczących związku YPdSn.

Na rysunku 1.5 przedstawiono zależności podatności od temperatury wraz ze wskazaną temperaturą przejścia  $T_N$  mierzoną w polu magnetycznym 3kOe (a) oraz przebieg namagnesowania w polu magnetycznym, w okienku wewnątrz, przedstawiono przebieg namagnesowania do 150kOe w temperaturze 2K (b) dla związku GdNiSn.



**Rys.1.5** a) zależność  $\chi(T)$  dla GdNiSn zmierzona w polu magnetycznym 3kOe;  
b) krzywa namagnesowania. Wykres w okienku pokazuje namagnesowanie do 150kOe w temperaturze 2 K [15].

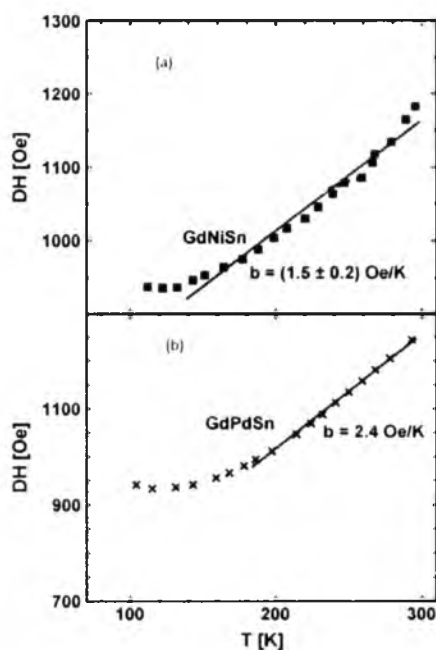
Ze względu na interesujące własności stopów z pierwiastkiem  $Gd^{3+}$  ( $^8S_{7/2}$ ), dla związków GdNiSn i GdPdSn przeprowadzono również pomiary magnetyczne metodą elektronowego rezonansu magnetycznego (ESR) w zakresie temperatur 90-300 K w paśmie X [5]. W obszarze paramagnetycznym, dla związków GdTM ( $T=Ni, Pd$ ;  $M=Sn$ ) szerokość linii rezonansowej  $DH$  była zależna od temperatury. Szerokość linii rezonansowej dla GdNiSn i GdPdSn rosła liniowo wraz z temperaturą, natomiast nachylenie linii rezonansowej Korringa  $b$  było małe i zależne od metalu T.

Dla T=Ni wartość czynnika  $b$  wynosiła około 1,5Oe/K, podczas gdy dla T=Pd wartość ta wynosiła 2,4Oe/K. Ze względu na wzrost parametru DH poniżej 200 i 140K wskazane byłyby dalsze badania własności mikroskopowych.

Inny parametr uzyskany z badań, czynnik  $g$  nie ulegał zmianie wraz z temperaturą i dla związku GdNiSn wynosił około  $1.960 \pm 0.005$  a dla GdPdSn  $1.959 \pm 0.005$ . Czynnik ten jest mniejszy niż ten dla jonu  $Gd^{3+}$  umieszczonego w niemagnetycznej matrycy ( $g_{\text{insul}} = 1.993$ ), więc przesunięcie czynnika  $\Delta g$  ( $\Delta g = g_{\text{met}} - g_{\text{ins}}$ ) jest ujemne i równe około 0.03 [5].

Małe wartości parametru  $b$  i raczej wysokie czynnika  $\Delta g$  mogą być uwarunkowane występowaniem silnego efektu „wąskiego gardła” (bottleneck effect) ESR dla zlokalizowanych momentów  $Gd^{3+}$  w metalach [7],[51], co oznacza, że spiny Gd w związkach GdNiSn i GdPdSn są słabo powiązane z elektronami przewodnictwa (CE) albo elektrony przewodnictwa oddziałują silniej z siecią, niż to było dla przypadku badanych związków z T=Cu i Ag [5]. Układ „wąskiego gardła” może być otwarty dla bardzo małych koncentracji gadolinu w rozcieńczonych związkach. Efekt „wąskiego gardła” oraz ESR na zlokalizowanych momentach magnetycznych w metalach omówiony zostanie bliżej w kolejnych rozdziałach.

Na rysunku 1.6 przedstawiono szerokość linii rezonansowej DH[Oe] w zależności od temperatury T[K] dla związków GdNiSn oraz GdPdSn.

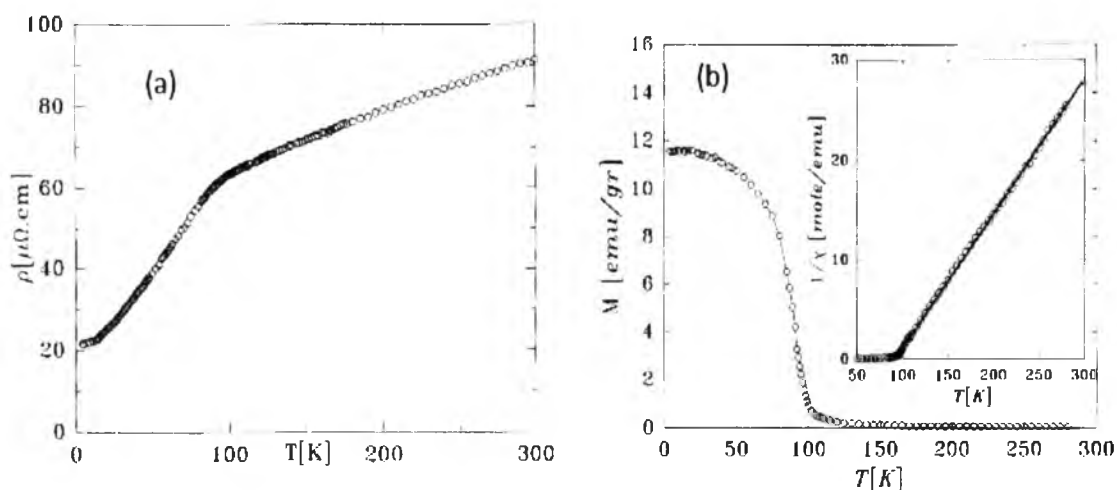


**Rys.1.6** Zależność szerokości linii rezonansowej DH[Oe] od temperatury T[K] dla związków GdNiSn (a) oraz GdPdSn (b) [16].

Równie ciekawe własności jak stopy z Sn wykazują stopy z In, w których zamiast Sn zastosowano In, jednakże jak dotąd stopy RTIn (R - ziemia rzadka, T - metal przejściowy) zostały przebadane w niewielkim stopniu. Wiadomo, że krystalizują w strukturze heksagonalnej typu ZrNiAl (grupa przestrzenna P6<sub>2</sub>m). Własności magnetyczne i struktura krystaliczna dla związków GdNiIn oraz GdPdIn zostały przebadane i opublikowane. Moment magnetyczny w tych związkach związany jest z gadolinem, a podstawienie cyny indem powoduje zmianę własności magnetycznych związków z antyferro (związek z cyną) na ferro (związek z indem).

Dane literaturowe posłużyły jako inspiracja do tworzenia związków międzymetalicznych czteroskładnikowych z gadolinem, itrem, palladem (niklem) oraz cyną (indem) o różnych koncentracjach gadolinu i sprawdzeniu własności magnetycznych poprzez zamianę cyny z indem. Badania struktury krystalicznej dla GdNiIn wykazały, że parametry sieci wynoszą:  $a = 7.452 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.837 \text{ \AA}$  [17].

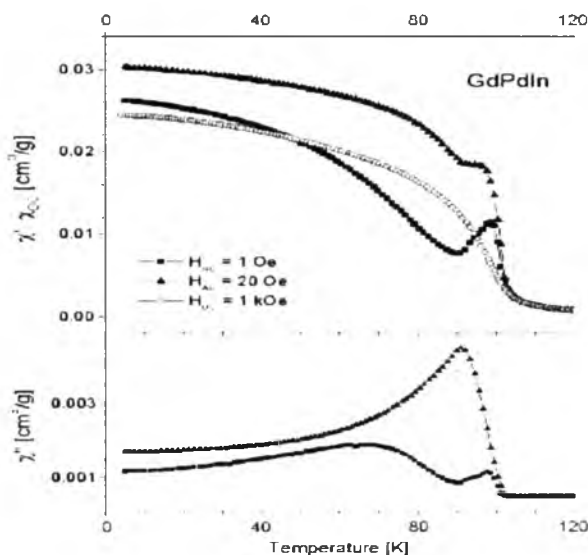
Dla związku GdNiIn wykonano również pomiary magnetyczne na podstawie których oszacowano podstawowe parametry magnetyczne dla tego ferromagnetyka, takie jak : temperatura przejścia magnetycznego równa  $T_c = 93.5 \text{ K}$  oraz  $\theta = 91 \text{ K}$  i  $\mu_{\text{eff}} = 7.7 \mu_B$  lub  $7.74 \mu_B$  [16] [(bliskie wartości dla jonu  $\text{Gd}^{3+}$  ( $\mu_{\text{teoret.}} = 7.94 \mu_B$ )). Zmierzony opór elektryczny wykazał metaliczne zachowanie osiągając wartość równą  $22 \mu\Omega \times \text{cm}$  w  $4.2 \text{ K}$  [16]. Poniżej na rysunku 1.7 przedstawiono przebieg oporu (a) oraz namagnesowania (b) względem temperatury T[K].



**Rys.1.7** Przebieg oporu (a) i namagnesowania (b) dla związku GdNiIn [18].



Pomiary struktury krystalicznej i magnetyczne przeprowadzono również dla związku GdPdIn. Na podstawie badań struktury krystalicznej obliczono parametry sieci, które wyniosły:  $a=7,643 \text{ \AA}$  oraz  $c=3,884 \text{ \AA}$  [18]. Dla GdPdIn przeprowadzono również pomiary magnetyczne, dla którego oszacowano temperaturę przejścia magnetycznego równą  $T_c \sim 101.5 \text{ K}$  oraz moment efektywny  $\mu_{\text{eff}} = 7,99 \mu_B/\text{Gd}$ ;  $\theta_p = 88,3 \text{ K}$ . Wartość  $\mu_{\text{eff}}$  bliska jest wartości dla swobodnego jonu  $\text{Gd}^{3+}$  równą:  $7,94 \mu_B/\text{Gd}^{3+}$ . Wysoka wartość  $\theta_p$  sugeruje silny ferromagnetyzm tego związku [17]. Dla związku GdPdIn przeprowadzono pomiary metodą stało- i zmiennie-prądową a otrzymane zależności przedstawiono na rysunku 1.8.



**Rys.1.8** Zależność temperaturowa  $\chi'$  oraz  $\chi''$  (1 i 20Oe) i podatność DC (1kOe) dla GdPdIn [18].

Analiza przebiegu podatności magnetycznej zmierzona metodą stało prądową (DC) dla związku GdPdIn wykazała, że przejście ze stanu ferro do para zachodzi w temperaturze około  $\sim 102 \text{ K}$ .

## Rozdział 2

### Podstawy elektronowego rezonansu spinowego (ESR)

W latach dwudziestych Albert Einstein i Paul Ehrenfest [63] wykazali teoretycznie, że zmianie kierunków momentów dipolowych atomów w polu magnetycznym powinna towarzyszyć emisja lub absorpcja fal elektromagnetycznych. 22 lata później, bo w 1944 roku E.K. Zawojski przeprowadził badania nad relaksacją paramagnetyczną zachodzącą pod wpływem stałego pola magnetycznego i zmiennego prostopadłego pola szybkozmiennego. Badając sole paramagnetyczne odkrył elektronowy rezonans spinowy, a tym samym przysłużył się do wprowadzenia najsubtelniejszych badań związków posiadających własności magnetyczne (paramagnetyki, ferromagnetyki, antyferromagnetyki).

Elektronowy rezonans spinowy (ESR) wiąże się z absorpcją promieniowania mikrofalowego, która towarzyszy zmianie orientacji spinu w zewnętrznym polu magnetycznym. Obserwuje się go w substancjach paramagnetycznych, czyli atomach, cząsteczkach oraz kompleksach molekularnych o nieskompensowanym spinie.

#### 2.1 Klasyczny obraz rezonansu spinowego

Jeśli elektron o momencie magnetycznym  $\vec{\mu}$  umieścimy w stałym polu magnetycznym  $\vec{H}_0$ , to nastąpi precesja tego momentu dookoła pola z częstotliwością larmorowską równą  $\omega_L = \frac{\mu H_0}{J} = \gamma H_0$  (9). Moment magnetyczny jest proporcjonalny do momentu pędu  $\vec{J}$  i związany jest z nim zależnością:

$$(10) \quad \vec{\mu} = -\gamma \hbar \vec{J}$$

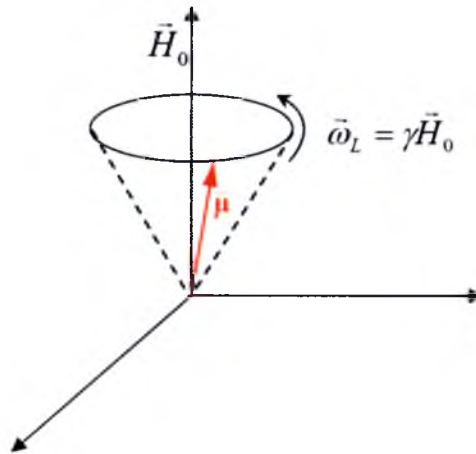
Wiedząc, że równanie ruchu wektora momentu magnetycznego przyjmuje postać:

$$(11) \quad \frac{1}{\gamma} \frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{H}_0$$

Możemy przyjąć nowy (primowany) układ współrzędnych wirujący wokół osi  $z$  z częstością kołową  $\varpi$ , to równanie ruchu można będzie zapisać [19,20].

$$(12) \quad \frac{d'\bar{\mu}}{dt} = (\gamma\bar{H}_0 - \varpi) \times \bar{\mu}$$

W wirującym układzie współrzędnych moment magnetyczny oddziałuje z pewnym polem efektywnym  $\bar{H}_{eff} = \bar{H}_0 - \frac{\varpi}{\gamma}$  (13) i wykonuje precesję wokół kierunku tego właśnie pola. Jeśli częstość precesji  $\varpi$  będzie równa częstości Larmora  $\varpi_L$  to w wirującym układzie współrzędnych zniknie stałe efektywne pole magnetyczne  $\bar{H}_{eff} = 0$  (rys.2.1).



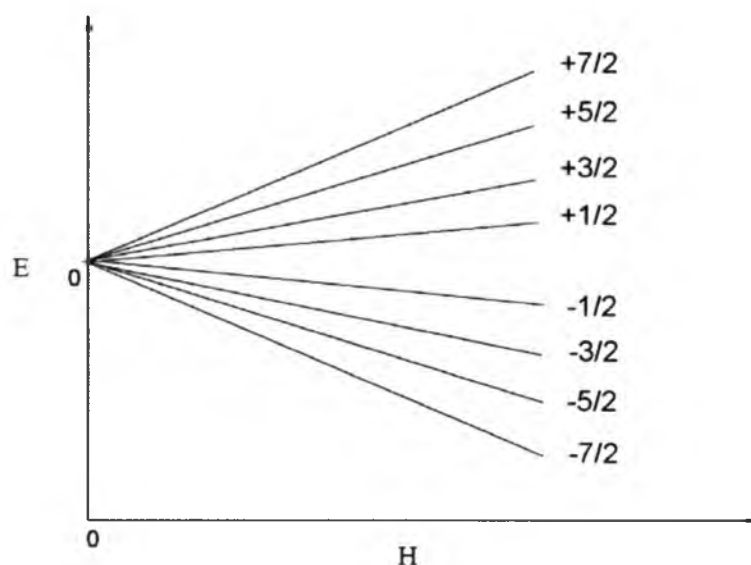
**Rys.2.1** Precesja momentu magnetycznego  $\underline{\mu}$  z częstością Larmora  $\underline{\omega}$  wokół stałego pola magnetycznego  $\underline{H}_1$ .

W celu pobudzenia precesji prostopadle do pola  $\bar{H}_0$  przykładamy słabe pole magnetyczne  $\bar{H}_1$  obracające się dookoła  $\bar{H}_0$  z częstością  $\varpi$ . Jeśli  $\varpi = \varpi_L$  to mamy do czynienia ze zjawiskiem rezonansu i  $\bar{H}_1$  jest jedynym polem „widzianym” przez moment magnetyczny.

Zastosowanie prostopadłego, zmiennego pola magnetycznego umożliwia zmianę orientacji momentu magnetycznego względem  $\bar{H}_0$ . W takim układzie pole  $\bar{H}_1$  jest w rezonansie z  $\bar{\mu}$ , a każda zmiana kierunku wektora momentu magnetycznego względem  $\bar{H}_0$  wpływa na wzrost energii układu z oscylującego pola  $\bar{H}_1$ . Ta absorpcja jest miarą rezonansu.

## 2.2 Kwantowy obraz rezonansu spinowego

Moment magnetyczny swobodnego elektronu w polu magnetycznym  $\overline{H_0}$  można wyrazić wzorem  $\mu_S = g_S \mu_B \sqrt{S(S+1)}$  (14), gdzie  $\mu_B$  jest magnetonem Bohra i równy jest:  $e\hbar/2m_e$ . W przypadku badanych w pracy związków międzymetalicznych z gadolinem, całkowity moment magnetyczny jest równy spinowemu momentowi magnetycznemu ( $J=S$ ). Pole magnetyczne rozszczepia zdegenerowane poziomy zgodnie z liczbą kwantową  $m$ , która przyjmuje wartości od  $-J$  do  $J$ . Zatem, podstawowy stan trójwartościowego gadolinu ma  $L=0$  oraz  $S=7/2=J$  i posiada osiem poziomów z  $m=\pm 1/2; \pm 3/2; \pm 5/2$  i  $\pm 7/2$ , co przedstawiono na rysunku 2.2.



**Rys.2.2.** Rozszczepienie najniższego poziomu energetycznego gadolinu (III) przez pole magnetyczne na 8 oddzielnych poziomów energetycznych.

Ponieważ energię momentu magnetycznego  $\overline{\mu}$  w polu  $\overline{H_0} = H_0 \overline{z}$  opisuje zależność

$$(16) \quad E = -\overline{\mu}H_0 = -\mu_z H_0$$

Zatem obu jego rzutom na kierunek  $z$  odpowiadają dwie wartości energii potencjalnej:

$$(17) \quad E_{MJ} = g\mu_B H_0 M_J$$

Oznacza to, że gdy  $\overline{\mu}$  ustawi się zgodnie z kierunkiem przyłożonego pola magnetycznego, to układ taki ma niższą energię. W przeciwnym przypadku energia układu będzie wyższa.

Różnicę energii pomiędzy sąsiednimi poziomami można wyrazić podstawowym wzorem :

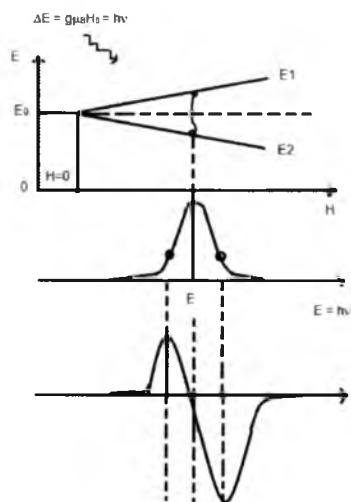
$$(18) \quad \Delta E = g\mu_B H_0$$

Odstęp energetyczny rośnie liniowo ze wzrostem natężenia zewnętrznego pola. Jest to tzw. *rozszczenie Zemana*, a częstość pola zmiennego musi spełnić warunek rezonansu:

$$(19) \quad \Delta E = g\mu_B H_0 = h\nu$$

Efekt ten stanowi podstawę elektronowego rezonansu paramagnetycznego. Na rysunku 2.3 przedstawiono najprostszy układ poziomów w ESR.

Kwenty promieniowania  $h\nu$  dokonują przejść pomiędzy poziomami o energii  $E_1$  i  $E_2$ .



**Rys.2.3** Rozszczenie poziomu energetycznego atomu wodoru o  $n=1$  w polu magnetycznym.

Z rysunku 2.3 wynika także, że przy ustalonej częstości można dobrać taką wartość pola magnetycznego, aby warunek rezonansu (19) był spełniony. Ze względów eksperymentalnych stosuje się linową w czasie zmianę wartości pola magnetycznego przy ustalonej częstości fali elektromagnetycznej i spektrometr ESR rejestruje linię absorpcyjną.

Na skutek oddziaływania momentu magnetycznego elektronów z momentem magnetycznym jądra obserwowalne jest pojawienie się rozszczepienia poziomów. Z racji tego, że rzut spinu  $I$  na wyróżniony kierunek może przyjąć  $2I+1$  wartości zatem w polu jądra o spinie  $I$  nastąpi rozszczepienie na  $2I+1$  linii.

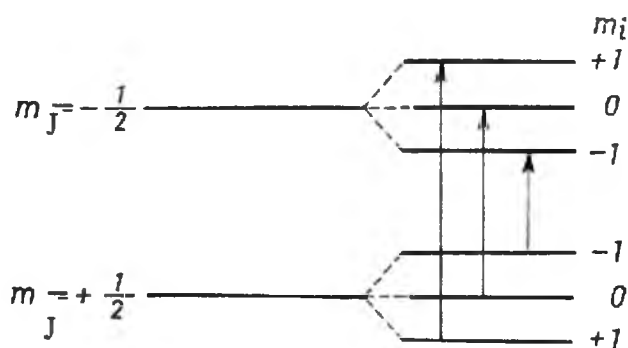
Mamy wtedy do czynienia ze strukturą nadsubtelną, która powstaje przez rozszczepienie linii ESR w wyniku oddziaływania niesparowanego elektronu

z magnetycznymi jądrami atomowymi. Struktura nadsubtelna składa się z  $(2I + 1)$  linii i jest charakterystyczna dla każdego z jąder atomowych.

To rozszczepienie wynika ze złożenia się trzech oddziaływań:

- magnetycznego oddziaływania dipolowego między spinowymi momentami magnetycznymi niesparowanych elektronów;
- dipolowego oddziaływania anizotropowego „wygaszonego” magnetycznym momentem orbitalnym z momentem jądra;
- oddziaływania kontaktowego Fermiego – będącego oddziaływaniem dającym izotropowe rozszczepienie nadsubtelne wypływającym z penetracji niesparowanego elektronu w obszar jądra atomowego.

Kwestię rozszczepienia w polu jądra o spinie  $I=1$  dla *struktury nadsubtelnej*, przedstawia rysunek 2.4 dla wartości  $J = \frac{1}{2}$ .



**Rys.2.4** Rozszczepienie w polu jądra o spinie  $I=1$  dla struktury nadsubtelnej .

Dla widma ESR obserwujemy także *strukturę subtelną*, która powstaje w wyniku rozszczepienia poziomów energetycznych centrum paramagnetycznego ze spinem  $S > 1/2$  na multiplety spinowe. Struktura taka powstaje w wyniku oddziaływania jonu wielu elektronowego z niejednorodnym polem krystalicznym lub w wyniku sprzężeń między centrami paramagnetycznymi. *Struktura subtelna* składa się z  $2s$  linii i może być obserwowana jeżeli rozszczepienia subtelne nie są zbyt duże, tak że rozszczepione poziomy energetyczne są obsadzone oraz przejścia rezonansowe między poziomami leżą w zakresie energii przejść ESR.

Jon magnetyczny w metalu będzie w podobny sposób oddziaływał z sąsiednimi jonami, konieczne jest jednak uwzględnienie efektów pochodzących od elektronów przewodnictwa (CE).

Przy obliczaniu efektów pochodzących od oddziaływań pola krystalicznego z jądrem traktuje się jon metalu jak w izolatorze wprowadzając później dodatkowo ekranowanie ładunku punktowego przez elektrony przewodnictwa (CE) oraz wpływ oddziaływań wymiennych CE-spiny zlokalizowane na widma.

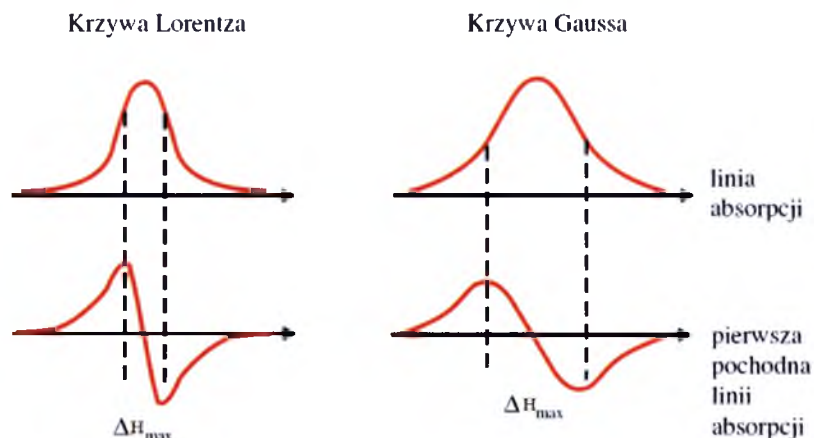
Dla jonów w stanie S ( $Gd^{3+}$ ;  $Eu^{3+}$ ;  $Mn^{3+}$ ;  $Fe^{3+}$ ) nie ma w kubicznym polu efektów CEF zerowego rzędu. Jednakże efekty wyższych rzędów (spowodowane domieszką stanów wzbudzonych do stanu podstawowego) rozszczepiają słabo poziom podstawowy z  $L=0$ . Dla jonu  $Gd^{3+}$  poziom z  $S=7/2$  rozszczepi się w polu kubicznym na dublety  $\Gamma_6, \Gamma_7$  i kwartet  $\Gamma_8$ , co czyni obserwowalnym strukturę subtelną złożoną z siedmiu linii rezonansowych.

W metalach, o czym mowa będzie w dalszej części rozprawy, często dobrze rozdzielona struktura subtelna zanika z wyższą temperaturą, a spodziewane rozszczepienie (CEF) nie jest obserwowane [51]. Są trzy przyczyny takiego zachowania się widm :

- oddziaływanie wymienne spiny zlokalizowane –CE;
- efekt wąskiego gardła [w rozdziale 3];
- bardzo duże szerokości linii rezonansowych [22,23].

Podstawowymi parametrami widma elektronowego rezonansu spinowego są: położenie linii rezonansowej  $H^{rez}$ , amplituda sygnału  $Amp$  oraz szerokość połówkowa  $\Delta H_{1/2}$ , która wyraża szerokość linii w połowie jej wysokości. Gdy posługujemy się spektrometrem EPR z modulacją, to nie uzyskujemy sygnału absorpcji mikrofalowej, ale jej pochodną. Wtedy najwygodniejszymi do analizy parametrami widma są: położenie linii rezonansowej  $H^{rez}$ , amplituda sygnału pik-pik  $A_{p-p}$  oraz szerokość sygnału pik-pik  $\Delta H_{p-p}$ . Położenie  $H^{rez}$  jest wartością pola magnetycznego, którą odczytujemy w miejscu przecięcia się widma z osią rzędnych, natomiast szerokość linii pik-pik  $\Delta H_{p-p}$  jest odległością pomiędzy ekstremami pochodnej  $dP/dH_0$ . Na kształt i położenie linii mają wpływ efekty rozmagnesowania próbki, które są ważne dla temperatury w pobliżu i poniżej temperatury przejścia magnetycznego. Zależnie od sposobu detekcji przy przejściu przez częstotliwość rezonansową rejestrujemy bądź składową absorpcyjną bądź dyspersyjną. Dyspersja  $\chi'$  przejawia się w rezonansie jako zmiana częstotliwości (przesunięcie fazy) pola elektromagnetycznego w próbce, natomiast absorpcja  $\chi''$  przejawia się jako pochłanianie promieniowania przez próbkę [23].

Szerokość linii rezonansowej jest miarą oddziaływań wewnętrznych w próbce. Do analizy tej wielkości stosuje się najczęściej modele Lorentza i Gaussa. Obie krzywe zawarto na rysunku 2.5.



**Rys.2.5** Krzywe Gaussa i Lorentza [24].

Kształt linii jest często pośredni między krzywą Lorentza, a krzywą Gaussa:

$$(20) \quad Y = Y_0 / (1 + a^2(B - B_0)^2) \text{ krzywa Lorentza}$$

$$(21) \quad Y = Y_0 \exp(-b^2(B - B_0)^2) \text{ krzywa Gaussa}$$

gdzie  $Y$  jest amplitudą sygnału, który zawiera informacje o absorpcji energii;  $B$  i  $B_0$  oznaczają wektor indukcji przykładowego nieprzemiennej pola magnetycznego i indukcję dla maksimum krzywej rezonansowej.

W modelu Lorentza pochłaniająca energię cząstka rozważana jest jako oscylator harmoniczny, który ulega krótkotrwałym zderzeniom z innymi cząstkami, a natężenie linii o częstotliwościach  $\nu$  jest proporcjonalne do szybkości pochłaniania energii przy danej częstotliwości. Model Gaussa postuluje, że centra paramagnetyczne znajdują się w różnych lokalnych polach magnetycznych, których szybkość zmian jest mała w porównaniu z szerokością linii.



Ważnym parametrem oprócz szerokości linii rezonansowej czynnik  $g$ , który został wprowadzony przez Alfreda Landego w 1921 roku dla wyrażenia stosunku momentu magnetycznego (mierzonego w  $\mu_B$ ) i całkowitego momentu pędu w obecności sprzężenia spin-orbita.

Dla swobodnego atomu czynnik  $g$  Landego jest określony równaniem :

$$(22) \quad g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

gdzie  $J$  oznacza całkowity moment pędu,  $L$  orbitalny moment pędu, natomiast  $S$  spinowy moment pędu. Po uwzględnieniu poprawek relatywistycznych będących

zwykle rzędu stałej struktury subtelnej:  $\alpha = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\hbar c} = 7.297352568(24) \times 10^{-3} \approx \frac{1}{137}$ ,

gdzie  $e$  jest ładunkiem elektronu,  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ , gdzie  $h$  jest stałą Plancka,  $c$  prędkością światła, natomiast  $\epsilon_0$  to przenikalność dielektryczna próżni. Wartość czynnika  $g$  dla „czystego” momentu spinowego elektronu przyjmuje wartość  $g_0 = 2\left(1 + \frac{\alpha}{2\pi} - \dots\right) = 2.0023$ .

Czyli w przypadku gdy udział orbitalnego momentu pędu można zaniedbać ( $L=0$ ), wówczas  $g_J=g_0$ . Symbol  $g_0$  oznacza tu współczynnik zeemanowskiego rozszczepienia swobodnego elektronu, który równa się 2. Z kolei jeśli mamy do czynienia z czystym momentem orbitalnym, to  $g_J=1$ , natomiast dla układu mieszanego  $1 < g_J < 2$ .

Wartość czynnika  $g$  wynika wyłącznie w właściwości cząsteczki jako całości i jest niezależna od jakiegokolwiek oddziaływania nadsubtelnego elektron - jądro istniejącego w układzie. Uogólniając, czynnik  $g$  jest anizotropowy i ma trzy główne wartości dla trzech prostopadłych osi ( $g$  zachowuje się jak tensor drugorzędowy). Odchylenia od wartości  $g$  dla wolnego spinu powstają w wyniku oddziaływania magnetyzmu orbitalnego, który się dodaje do lub odejmuje od magnetyzmu spinowego [24]. Jak już wcześniej wspomniano w warunkach rezonansu musi być spełniona zależność  $h\nu = g\mu_B H_0$ . W eksperymencie EPR,  $\nu$  jest stałą wartością pola mikrofalowego, zatem odczytując położenie linii  $H'^{ec}$  korzystając z zależności  $\Delta E = g\mu_B H_0 = h\nu$  jesteśmy w stanie wyznaczyć wartość czynnika  $g$ . Jego wartość jest inna niż wartość współczynnika charakteryzującego stosunek giromagnetyczny uzyskany z pomiarów magnetomechanicznych. Współczynnik rozszczepienia

poziomów elektronowych zdegenerowanych ze względu na spin, na skutek oddziaływania zewnętrznego pola magnetycznego, niesie informacje nie tylko o oddziaływaniach wewnątrz atomów. Często jego wielkość jest uzależniona od tworzonych wiązań, bądź od sąsiedztwa innych atomów (pola krystalicznego).



## Rozdział 3

### Elektronowy rezonans spinowy (ESR) na zlokalizowanych momentach magnetycznych w metalach

#### 3.1 Modele opisujące zjawisko ESR na zlokalizowanych momentach magnetycznych w metalach

Położenie, kształt i szerokość linii ESR dla jonu paramagnetycznego umieszczonego w matrycy metalicznej będą określane nie tylko przez oddziaływania tego jonu z zewnętrznym polem magnetycznym i z sąsiednimi jonami, lecz także przez oddziaływanie z elektronami przewodnictwa (CE). Z badań ESR można otrzymać dane o stanie podstawowym jonu, strukturze subtelnej i nadsubtelnej, a także o lokalnej strukturze związku. Ponadto można otrzymać informacje o oddziaływaniach CE-spin zlokalizowany, polaryzacji CE oraz o krótko i długo zasięgowym porządku magnetycznym. Oddziaływanie wymienne między zlokalizowanymi momentami magnetycznymi (układ S) i elektronami przewodnictwa (CE) wpływa na dwa parametry:

- temperaturowe nachylenie szerokości linii rezonansowej  $b = dDH / dT$ , gdzie DH jest szerokością linii;
- czynnik rozszczepienia spektroskopowego g:

Wartość czynnika g (w ogólności tensora g) daje informacje o stanie podstawowym jonu i o roli pola krystalicznego.

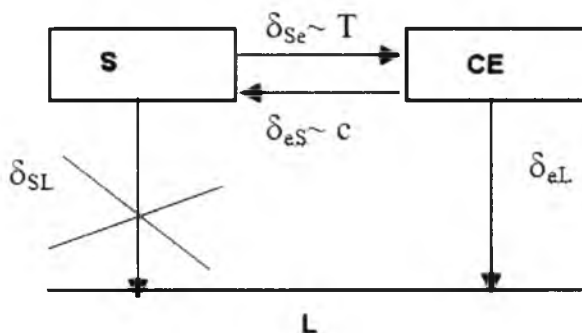
Obecność elektronów przewodnictwa (CE) prowadzi do zmiany wartości czynnika g w stosunku do wartości dla tego samego jonu umieszczonego w matrycy niemetalicznej (o tej samej symetrii sieci co matryca metaliczna). Jest to tak zwane przesunięcie czynnika g :

$$(32) \quad \Delta g = g_{\text{metal}} - g_{\text{izolator}}$$

Jeżeli jon paramagnetyczny umieścimy w polu magnetycznym to w najprostszym modelu może on oddziaływać :

- z zewnętrznym polem magnetycznym;
- z sąsiednimi jonami;
- z elektronami przewodnictwa (CE).

Podczas analizy wyników ESR dla badanych szeregów z gadolinem zastosowano model, w którym rozpatrywano dwa układy – układ spinów zlokalizowanych (S) i układ elektronów przewodnictwa (CE). Pomiędzy tymi układami, a siecią (L) możliwe są oddziaływania, które zostaną opisane dokładnie w dalszej części rozdziału. Na rysunku 3.1 przedstawiono schematycznie przypadek, dla którego układ spinów zlokalizowanych stanowią  $Gd^{3+}$  ( $L=0$ ). Wtedy  $\delta_{SL}=0$ , czyli oddziaływanie bezpośrednie jonów z siecią jest zanedbywane małe, a możliwe oddziaływania przedstawiają się jak poniżej [25],[26].



**Rys.3.1** Możliwe rodzaje oddziaływań pomiędzy układami spinów zlokalizowanych (S) oraz elektronów przewodnictwa (CE) z siecią (L) dla przypadku jonu  $Gd^{3+}$ .

Energia zaabsorbowana przez układ spinów zlokalizowanych w procesie rezonansu może być przekazywana bezpośrednio do układu CE (elektronów przewodnictwa) i z układu CE do układu S (spinów zlokalizowanych). Energia ta przekazywana jest z odpowiednimi prędkościami, a mianowicie:  $\delta_{eL}$  (energia przekazywana poprzez CE do sieci),  $\delta_{eS}$  (energia przekazywana z układu CE do S) niezależna od temperatury, a od stężenia jonów magnetycznych ( $\delta_{eS} \sim c$ ). Częstość  $\delta_{SL}$  (energia przekazywana z układu S do sieci) związana ze sprzężeniem spin-orbita, dla jonów w stanie S ( $L=0$ ) przyjmuje bardzo małe wartości i ten kanał przekazywania energii można zaniechać. Energia przekazywana z układu S do CE ( $\delta_{Se}$ ) jest proporcjonalna do temperatury.

Układ CE może przekazywać energię do sieci (L) z szybkością  $\delta_{eL}$  i z powrotem do układu S z szybkością  $\delta_{eS}$ .

Relaksacja momentów zlokalizowanych do układu elektronów przewodnictwa CE  $\delta_{Se}$  zachodzi m.in. poprzez proces „spin - flip”.

Elektron padający o wektorze falowym  $\underline{k}$  i spinie skierowanym w dół po rozproszeniu na spinie zlokalizowanym znajduje się w stanie o wektorze falowym  $\underline{k} + \underline{q}$  i spinem skierowanym do góry, równocześnie następuje zmiana spinu momentu zlokalizowanego. Częstość relaksacji  $\delta_{se}$  zależy od temperatury i jest opisana przy pomocy wzoru Korringa [27,28,31]:

- szybkość relaksacji Korringi :

$$(33) \quad 1/\tau_{se} = \delta_{se} = 4\pi/\hbar [\eta(E_F) * J_{se}]^2 k_B T$$

gdzie  $J_{se}$  to całka wymiany między elektronami przewodnictwa (CE) i spinami zlokalizowanymi. Szybkość przekazywania energii w kierunku przeciwnym tzn. z układu CE do układu spinów zlokalizowanych  $S$  liczona przy założeniu, że układ spinów zlokalizowanych jest w równowadze nazywana jest częstością Overhausera i dana jest równaniem:

- szybkość relaksacji Overhausera :

$$(34) \quad \delta_{es} = (16\pi^2/3\hbar)cS(S+1)\eta(E_F)J_{se}$$

gdzie  $c$  to koncentracja atomowa spinów zlokalizowanych.

Dla znajdującej się w polu magnetycznym próbki metalicznej możemy opisać namagnesowanie CE ( $M_e$ ) i momentów zlokalizowanych ( $M_s$ ) jako :

$$(35) \quad M_s = \chi_s H_0 = \chi_s^0 (H_0 + \lambda M_e)$$

$$(36) \quad M_e = \chi_e H_0 = \chi_e^0 (H_0 + \lambda M_s)$$

gdzie :  $\chi_e^0$  jest podatnością Pauliego dla układu CE i wynosi:

$$(37) \quad \chi_e^0 = \frac{1}{2g_e^2 \mu_B^2 \eta(E_F)}$$

$\chi_s^0$  jest podatnością momentów zlokalizowanych :

$$(38) \quad \chi_s^0 = \frac{g_s^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B T}$$

$\lambda$  we wzorach (35) i (36) jest stałą sprzężenia i można ją przedstawić:  $\lambda = 2J_{se} / (g_e g_s)$   $g_e$  i  $g_s$  oznaczają wartości czynnika  $g$  dla elektronów i momentów zlokalizowanych.

Stosunek dwóch szybkości przekazywania energii z i do sieci  $L$  można przedstawić jako:

$$(39) \quad \frac{\delta_{es}}{\delta_{se}} = \frac{\chi_s^0}{\chi_e^0} * \frac{g_e^2}{g_s^2}$$

Rozpatrując możliwe rodzaje oddziaływań pomiędzy układami spinów zlokalizowanych (S) oraz elektronów przewodnictwa (CE) z siecią (L) (rys.3.2) można rozpatrzeć dwa skrajne przypadki.

**1.**  $\delta_{eS} \gg \delta_{eL}$  kiedy szybkość przekazywanej energii do układu S ( $\delta_{eS}$ ) jest dużo większa od szybkości przekazywania energii do sieci L ( $\delta_{eL}$ ), co powoduje utrudnienie przepływu energii z układu CE do sieci, a energia gromadzi się w silnie sprzężonym układzie CE- S (spiny zlokalizowane). W tym przypadku mamy do czynienia z efektem „wąskiego gardła”. Dla związków, w których występuje efekt „wąskiego gardła” temperaturowe poszerzenie linii rezonansowej  $b$  zależy od tzw. parametru „wąskiego gardła”:

$$(40) \quad A = \delta_{eL} / \delta_{eS}$$

i przedstawia się jako:

$$(41) \quad b = b_0 A / (1 + A)$$

gdzie  $b_0$  to wartość parametru  $b$  dla granicznego przypadku bez „wąskiego gardła” i może być wyznaczona doświadczalnie dla bardzo rozcieńczonych układów.

Przesunięcie czynnika  $g$  przedstawia się jako:

$$(42) \quad \Delta g = (g_e - g_{Gd}) k^2 \chi_e \left[ \frac{1}{\chi_s} + \frac{m}{k} \right]$$

gdzie:  $g_e$  to czynnik  $g$  dla CE;  $m = \frac{2J_{Se}}{g_e g_{Gd}}$  ;  $k = \frac{g_{Gd}}{g_e}$

**2.**  $\delta_{eL} \gg \delta_{eS}$  kiedy energia przepływa swobodnie z układu spinów zlokalizowanych poprzez CE do sieci, a układ CE jest w termicznej równowadze z siecią to mamy do czynienia z układem bez efektu „wąskiego gardła”. Szerokość linii rezonansowej można wtedy przedstawić jako szerokość Korringi :

$$(43) \quad DH_K = 4\pi / g_e \mu_B \eta^2 (E_F) J_{Se}^2 T = a + b_K T$$

gdzie  $b_K$  jest nachyleniem Korringi i wynosi (44):

$$(44) \quad b_K = [\eta(E_F) J_{Se}]^2 4\pi k_B / (g \mu_B)$$

Przesunięcie czynnika  $g$  (przesunięcie Yosidy) można natomiast opisać relacją :

$$(45) \quad \Delta g_0 = g_e \eta(E_F) J_{Se}$$

„Wąskie gardło” można otworzyć na trzy sposoby :

- zmniejszenie stężenia jonów magnetycznych  $c$  ( $\delta_{es} \sim c$ )
- dodanie innych zanieczyszczeń
- zmiana struktury elektronowej ( $\delta_{es} \sim \eta$ )

Istnieją doświadczalne dowody, które dla związków z Gd, takich jak, np.  $\text{GdAl}_2$ ,  $\text{GdCu}$  i  $\text{Gd}(\text{Co}_x\text{Al}_{1-x})_2$  wykazują efekt „wąskiego gardła” [7],[29],[30].





#### 4.1 Technologia otrzymywania badanych związków

Wszystkie związki szeregów  $Gd_{1-x}Y_xTM$  ( $T=Ni,Pd$ ;  $M=Sn,In$ ) przedstawione w pracy zostały uzyskane z pierwiastków o wysokiej czystości ( $Gd - 99.9\%$ ,  $Y - 99.99\%$ ,  $Ni - 99.9\%$ ,  $Pd - 99.9\%$ ,  $Sn - 99.99\%$ ,  $In - 99.9\%$ ). Poszczególne składniki badanych związków zostały naważone na wadze analitycznej. W celu zrównoważenia ubytku masy podczas topienia przyjęto niewielki nadmiar pierwiastków ok. 1% dla  $Sn$  i  $In$ . Naważone próbki zostały stopione w piecu łukowym w atmosferze argonu, a uzyskane kulki były kilkakrotnie odwracane i topione, aż do uzyskania jednorodności.

W ramach szeregu  $Gd_{1-x}Y_xNiSn$  otrzymano związki o składach założonych:  $(1-x) = 1; 0.1; 0.05; 0.01; 0.005; 0.001; 0.0025; 0.0005$  i  $YNiSn$ . Niestety pomimo wielu prób nie udało się uzyskać jednofazowych związków o koncentracjach gadolinu:  $(1-x) > 0.1$ .

W celu otrzymania jednofazowych związków  $GdNiSn$  i  $Gd_{0.1}Y_{0.9}NiSn$  próbki owinięto w folię z tantalu i zatopiono w kwarcowej ampule wypełnionej argonem. Tak przygotowane, zostały poddane wygrzewaniu w temperaturze  $700^{\circ}C$  przez okres 168 h.

Związki  $GdNiSn$ ,  $YNiSn$  i  $Gd_{0.1}Y_{0.9}NiSn$  utworzono z czystych pierwiastków, natomiast kolejne powstawały poprzez rozcieńczanie. Koncentrację gadolinu:  $(1-x) = 0.05$  uzyskano poprzez rozcieńczenie  $GdNiSn$  związkiem  $YNiSn$ ; koncentrację:  $(1-x) = 0.01$  poprzez rozcieńczenie związku  $(1-x) = 0.1$  związkiem  $YNiSn$ ;  $(1-x) = 0.005$  poprzez rozcieńczenie  $(1-x) = 0.01$  związkiem  $YNiSn$ ;  $(1-x) = 0.001$  poprzez rozcieńczenie  $(1-x) = 0.005$  związkiem  $YNiSn$ , natomiast próbki o koncentracjach:  $(1-x) = 0.0025$  i  $0.0005$  powstały na skutek rozcieńczenia związku  $(1-x) = 0.005$  związkiem  $YNiSn$ .

Dla szeregu  $Gd_{1-x}Y_xPdSn$  otrzymano z czystych pierwiastków związki o koncentracjach:  $(1-x) = 0.8; 0.5; 0.3; 0.2$  oraz  $GdPdSn$ . Próbkę  $GdPdSn$  oraz  $Gd_{0.2}Y_{0.3}PdSn$  i  $Gd_{0.3}Y_{0.7}PdSn$  wygrzewano w celu uzyskania jednofazowych związków, analogicznie jak próbki z  $Ni$ , w temperaturze  $700^{\circ}C$  przez okres 168 h. Pomimo wielu prób nie udało się uzyskać jednofazowego związku o koncentracji gadolinu równej lub większej od koncentracji  $(1-x) = 0.1$  oraz związków większych od koncentracji gadolinu:  $(1-x) = 0.8$  i próbki  $YPdSn$ . Dla związków o koncentracjach gadolinu:  $(1-x) = 0.2; 0.3$  i  $0.5$  udało się

zidentyfikować dodatkowe linie dyfrakcyjne pochodzące od obcej fazy. Po udanej próbie otrzymania związków szeregów z Sn utworzono również związki z In.

Pierwszym z nich był szereg  $Gd_{1-x}Y_xNiIn$ , dla którego, z czystych pierwiastków uzyskano związki o koncentracjach:  $1-x=0.8; 0.5; 0.3; 0.2$  i  $0.1$  oraz  $GdNiIn$ . Dla związków o koncentracjach gadolinu:  $(1-x)=0.1; 0.2; 0.3$  i  $0.5$  pomimo prób wygrzewania w temperaturach:  $600^{\circ}C/168h$   $700^{\circ}C/168h$  i  $750^{\circ}C/168h$  ) pojawiły się dodatkowe linie dyfrakcyjne, na podstawie których udało się zidentyfikować i oszacować ilościowo obce fazy [o czym więcej w rozdziale 7 rozprawy]. Dla badanego szeregu nie udało się otrzymać związku  $YNiIn$ , pomimo wielu prób jego wygrzewania w temperaturach:  $600^{\circ}C$  przez  $336h$ ;  $700^{\circ}C$  przez  $336h$ ).

W kolejnym szeregu pierwiastek zamiast niklu zastosowano pallad i utworzono związki  $Gd_{1-x}Y_xPdIn$ . W ich ramach udało się otrzymać związki o koncentracjach gadolinu:  $(1-x) = 0.8; 0.5; 0.3; 0.1$  oraz  $GdPdIn$ . Związki  $Gd_{0.1}Y_{0.9}PdIn$ ;  $Gd_{0.3}Y_{0.7}PdIn$ ;  $Gd_{0.5}Y_{0.5}PdIn$  i  $Gd_{0.8}Y_{0.2}PdIn$  próbowano wygrzewać w temperaturze  $600^{\circ}C$  przez okres  $168 h$ , po czym badano je na dyfraktometrze rentgenowskim. Otrzymany obraz dyfrakcyjny wskazywał, że otrzymane próbki nie były jednofazowe, zawierały wiele różnych innych związków [rozdział 7 rozprawy]. Pomimo wielu prób nie udało się utworzyć związku  $YPdIn$  (m.in. podejmowano próby wygrzewania w temperaturze  $600^{\circ}C$  i  $700^{\circ}C$  przez  $336h$ ).

Dla wszystkich szeregów nie udało się uzyskać związków o pośrednich koncentracjach oraz o mniejszych koncentracjach gadolinu podobnych do tych uzyskanych dla szeregu  $Gd_{1-x}Y_xNiSn$ . Związki te prawdopodobnie nie tworzą się.

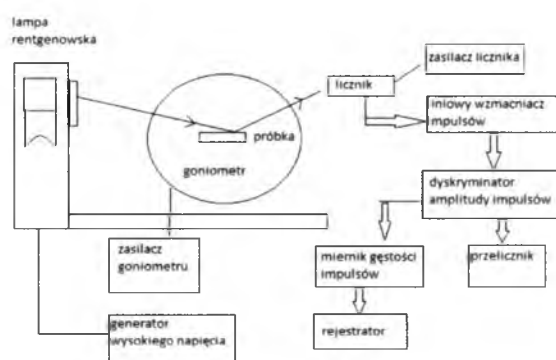
Analiza rentgenowska pozwoliła określić strukturę krystaliczną badanych związków i sprawdzić jakość uzyskanych próbek. Dla niektórych próbek poddanych analizie rentgenowskiej po topieniu łukowym oprócz pików pochodzących od właściwej struktury wykazano obecność dodatkowych pików świadczących o obcych fazach. W celu wyeliminowania tych dodatkowych faz próbowano zastosować wygrzewanie, co nie zawsze kończyło się sukcesem.

Po sprawdzeniu struktury krystalicznej przeprowadzono badania własności magnetycznych na magnetometrze SQUID i metodą elektronowego rezonansu spinowego (ESR).

## 4.2 Wyznaczenie struktury krystalicznej za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej

Badanie struktury krystalicznej dla badanych związków polikrystalicznych  $Gd_{1-x}Y_xTM$  ( $T=Ni,Pd$ ;  $M=Sn,In$ ) wykonano za pomocą rentgenowskiego dyfraktometru proszkowego Siemens D 5000 w temperaturze pokojowej. Przykładowy schemat dyfraktometru polikrystalicznego przedstawiono na poniższym rysunku. Ze względu na stosowanie detektorów licznikowych ma on znacznie rozbudowaną część elektroniczną.

Zasada Bragga - Brentana ogniskowania promieniowania rentgenowskiego stosowana w goniometrach będących zasadniczą częścią dyfraktometru, wymaga aby ognisko lampy było liniowe. Ze względu na wytrzymałość cieplną materiału anody i zachowanie mocy lampy szerokość ogniska efektywnego wynosi zwykle ok. 0.04-0.2 mm [32].



**Rys. 4.1** Schemat blokowy dyfraktometru polikrystalicznego [32].

Wychodząca z lampy wiązka promieni rentgenowskich zostaje odpowiednio uformowana w goniometrze przez zestaw szczelin, pada na preparat a powstały refleks dyfrakcyjny zostaje odprowadzony przez układ szczelin do licznika. Polikrystaliczna próbka ma kształt płytki ustawionej w osi goniometru. W czasie ekspozycji jest ona obracana powolnym ruchem wokół tej osi, dzięki czemu przyjmuje różne położenie katowe w stosunku do wiązki promieni. Jednocześnie z ruchem próbki po okręgu pomiarowym przesuwa się detektor z dwukrotnie większą prędkością kątową.

Fotony promieniowania rentgenowskiego wpadające do licznika zostają zamienione na impulsy elektryczne o odpowiedniej amplitudzie, wzmacnione w liniowym wzmacniaczu i ewentualnie podane do dyskryminatora amplitudy. Z aparatem współpracuje komputer, który steruje pracą dyfraktometru. Efektem pomiaru jest dyfraktogram powstały jako zapis zmiany intensywności zarejestrowanego promieniowania po dyfrakcji w funkcji kąta położenia licznika.

Dyfraktometr Siemens D5000 jest urządzeniem pozwalającym na automatyczną realizację pomiarów dyfrakcyjnych, w zależności od konfiguracji w układzie teta / teta lub teta/2 teta, dla preparatów monokrystalicznych lub proszkowych. Wyposażony jest on w zestaw silników krokowych wysokiej precyzji pozwalający na obrót układu źródło promieniowania próbek-detektor w przestrzeni, w szerokim zakresie kątowym, z dużą dokładnością. Goniometr dyfraktometru pozwala na ustawienie pozycji z precyzją  $\pm 0,005^\circ$ . Rozdzielczość pomiaru zależna jest od rodzaju zamontowanego w dyfraktometrze detektora [33].

Urządzenie zaopatrzone jest w generator wysokiego napięcia zasilający źródło promieniowania X – lampę rentgenowską. Generator pozwala na dostarczenie prądu o parametrach z zakresu napięcia: 10-60 kV i natężenia: 5-80 mA, przy maksymalnej mocy ciągłej 3000 W. Standardowy poziom zasilania lampy rentgenowskiej z anodą Cu to 40 kV i 30 mA [33].

#### **4.3 Pomiary własności magnetycznych z zastosowaniem magnetometru SQUID**

Badania własności magnetycznych dla związków  $Gd_{1-x}Y_xTM$  ( $T=Ni, Pd$ ;  $M=Sn, In$ ) zostały przeprowadzone na magnetometrze SQUID MPMS XL-7 firmy Quantum Design. W układzie tym możliwe jest przykładanie pola magnetycznego  $H$  w zakresie  $\pm 7T$ , a jego zasadniczym elementem jest nadprzewodnikowy interferometr kwantowy (SQUID), w którym wykorzystuje się kwantową interferencję nośników prądu do wykrywania i pomiaru bardzo małych zmian indukcji magnetycznej. Pomiary przeprowadzono w zakresie temperatur 1.9K do 300K. Zmierzono podatność magnetyczną stałą i zmienną polową oraz namagnesowanie próbek w zależności od pola i temperatury.

Układ pomiarowy składał się z kriostatu helowego oraz z konsoli kontrolującej wszystkie najważniejsze parametry pracy urządzenia.

Wewnątrz zbiornika zawierającego ciekły hel umieszczona została cewka nadprzewodząca wytwarzająca stałe pole magnetyczne w przestrzeni próbki.

Zwojnica nadprzewodząca umożliwia wytwarzanie stałych pól magnetycznych o indukcji zawierającej się pomiędzy  $\pm 70$  kOe. Wartość indukcji pola magnetycznego wyznaczana była poprzez pomiar natężenia prądu płynącego przez cewkę.

Dokładność ustawienia pól magnetycznych w cewce nadprzewodzącej podawana przez producenta urządzenia wynosiła odpowiednio  $B = 0.2$  Oe dla pól magnetycznych o indukcji poniżej 5 kOe oraz  $B = 2$  Oe dla pól wyższych.

Układ cewek detekcyjnych magnetometru składa się ze zrównoważonych cewek służących do zwiększenia jednorodności pola magnetycznego do około 0.1%. Sygnał zbierany przez cewki odbiorcze transportowany był do pętli SQUID przez filtrujący przełącznik, a sygnał otrzymywany z pętli SQUID był następnie odbierany i przetwarzany przez urządzenie odbiorcze *Model 2000 VHF*. Komunikacja pomiędzy komputerem a kontrolerem pętli SQUID umożliwiła akwizycję danych pomiarowych oraz jego zdalną kalibrację. Sygnał, który był odbierany na złączu Josephsona był proporcjonalny do momentu magnetycznego próbki znajdującej się między uzwojeniem cewki detekcyjnej [34].

#### 4.4 Badanie metodą elektronowego rezonansu spinowego (ESR)

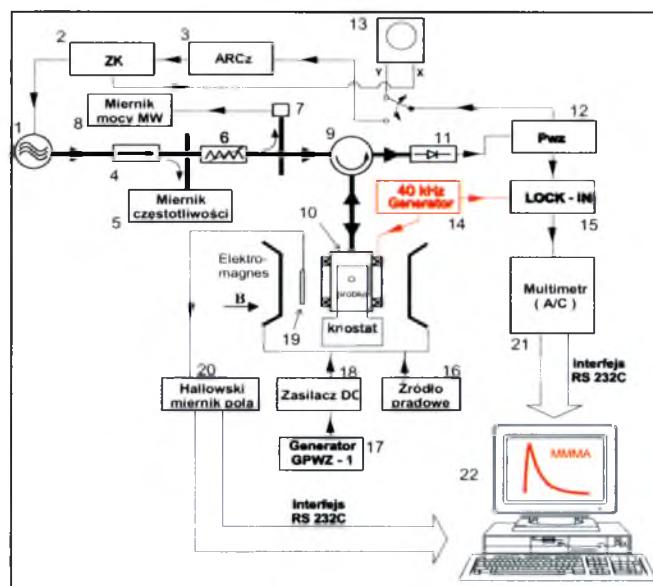
ESR dla związków  $Gd_{1-x}Y_xTM$  ( $T=Ni, Pd$ ;  $M=Sn, In$ ) zostało przeprowadzone na spektrometrze RADIOPAN w paśmie X w zakresie temperatur 4K do 300K oraz od około 100K do 300K. Próbkę do pomiaru przygotowano poprzez rozcieńczenie ich w parafinie. Asymetryczne linie rezonansowe były rejestrowane komputerowo, a następnie analizowane za pomocą programu *EPR\_pro*. Każda z linii została rozdzielona na część absorpcyjną i dyspersyjną, a następnie dla części absorpcyjnej wyznaczono parametry ESR takie jak: szerokość linii  $DH$ , czynnik  $g$  oraz intensywność.

Najczęściej stosowanym typem spektrometru ESR jest homodynowy spektrometr odbiciowy pracujący w zakresie mikrofal i rejestrujący 1-szą pochodną widma absorpcji. Spektrometr taki rejestruje sygnał rezonansu jako zmianę mocy mikrofal odbitych od obwodu rezonansowego (komory rezonansowej) gdy następuje rezonansowe pochłanianie mikrofal przez próbkę umieszczoną w tym obwodzie. Spektrometr pracuje w paśmie X mikrofal, czyli od 8.0 GHz do 12 GHz, przy czym częstotliwość pracy wynosi zwykle ok. 9.5 GHz.

Spektrometr składa się z trzech zasadniczych części:

- bloku mikrofalowego
- bloku pola magnetycznego
- bloku detekcji

Na rysunku 4.2 przedstawiono schemat blokowy spektrometru mikrofalowego.



**Rys.4.2** Schemat blokowy spektrometru mikrofalowego [35]

Cyframi kolejno oznaczone są : 1 – klustron odbiciowy, 2 – zasilacz klustronu, 3 – układ automatycznej regulacji częstotliwości, 4 – izolator ferrytowy, 5 – cyfrowy miernik częstotliwości mikrofal, 6 – tłumik regulowany, 7 – termoelektryczna sonda mocy , 8 – cyfrowy miernik mocy, 9 – cyrkulator ferrytowy, 10 – cylindryczna wnęka mikrofalowa, 11 – głowica detekcyjna, 12 – przedwzmacniacz, 13 – oscyloskop, 14 – modulator 40 kHz zewnętrznego pola magnetycznego cewek modulujących do pomiaru MMMA, 15 – selektywny nanowoltomierz fazoczuły, 16 – zasilacz uzwojeń głównych elektromagnesu, 17 – generator linowych przebiegów wolnozmiennych, 18 – zasilacz cewek korekcyjnych elektromagnesu, 19 – głowica hallowska, 20 – cyfrowy miernik pola HTM11, 21 – multimetr cyfrowy METEX , 22 – komputer klasy AT 386.

**Blok mikrofalowy:** generuje mikrofae, mierzy ich częstotliwość, reguluje moc, rozdziela mikrofae najpierw na próbkę do wnęki rezonansowej, a potem do diody detekcyjnej, przeprowadza detekcję mikrofal odbitych od wnęki, umożliwia obserwację modów generacji klustronu na oscyloskopie (w celu precyzyjnego zestrojenia wnęki z klustronem na jedną wybraną częstotliwość), oraz automatycznie dostraja częstotliwość klustronu do aktualnej częstotliwości wnęki za pomocą układu automatycznej regulacji częstotliwości (Arcz).

**Blok pola magnetycznego:** służy do wytworzenia pola magnetycznego  $\vec{B}$ , które narasta automatycznie dzięki tzw. układowi przemiatań pola. W skład tego bloku wchodzi również hallowski miernik pola oraz układ modulacji stałego pola elektromagnesu przez sinusoidalnie zmienne pole magnetyczne, który jest potrzebny jako sygnał odniesienia do fazoczułej detekcji linii w bloku detekcji.

**Układ modulacji pola magnetycznego** składa się z modulatora oraz cewek modulacyjnych (zaprojektowanych w układzie Helmholtza), obejmujących z obu stron ścianki wnęki rezonansowej. Modulację stosuje się w celu zwiększenia stosunku sygnał/szum, zaś jej częstotliwość wynosi 40 kHz. Modulacja stałego pola powoduje modulację sygnału mikrofalowego odbitego od wnęki. Ponieważ dioda mierzy tylko obwiednię, otrzymujemy pierwszą pochodną krzywej absorpcji.

**Blok detekcji** służy do wykrycia, wzmocnienia i zmierzenia sygnału z diody mikrofalowej. Z uwagi na fakt, że sygnał EPR-owski jest dużo słabszy od różnego rodzaju zakłóceń, korzystamy z techniki detekcji fazoczułej (technika LOCK-IN). Detekcja fazoczuła jest jedną z metod pomiarowych, która znajduje zastosowanie tam, gdzie dokonujemy pomiaru słabych sygnałów w obecności szumu. Aby rozróżnić użyteczny sygnał od wszelkich zakłóceń i wyodrębnić go, dokonujemy najpierw modulacji sygnału z określoną częstością: polega to na modulowaniu (przerywaniu) wzbudzenia lub modulowaniu parametrów pomiarowych.





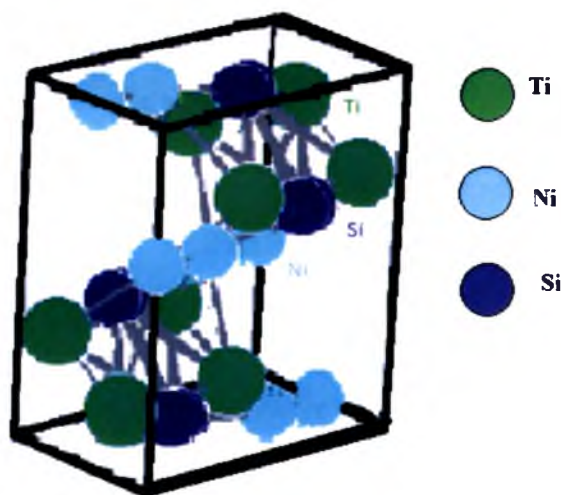
## Rozdział 5

### Charakterystyka związków $Gd_{1-x}Y_xTM$ ( $T=Ni;Pd$ ; $M=Sn$ )

#### 5.1 Struktura krystaliczna związków szeregów $Gd_{1-x}Y_xTM$

Badania struktury krystalicznej związków szeregów  $Gd_{1-x}Y_xTSn$  ( $T=Ni,Pd$ ) przeprowadzono metodą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej. Analiza uzyskanych dyfraktogramów wykazała, że wszystkie badane próbki krystalizowały w strukturze rombowej typu TiNiSi (rys. 5.1), w grupie przestrzennej  $Pnma$ . Parametry sieci obliczono z dyfraktogramów korzystając z programu PCW [36] i Chekcell. Położenia linii dyfrakcyjnych wyznaczono profilując je funkcją kształtu typu Pearson VII, dla których następnie obliczono parametry sieci. Ich wartości zostały zestawione w tabelach 1 i 2.

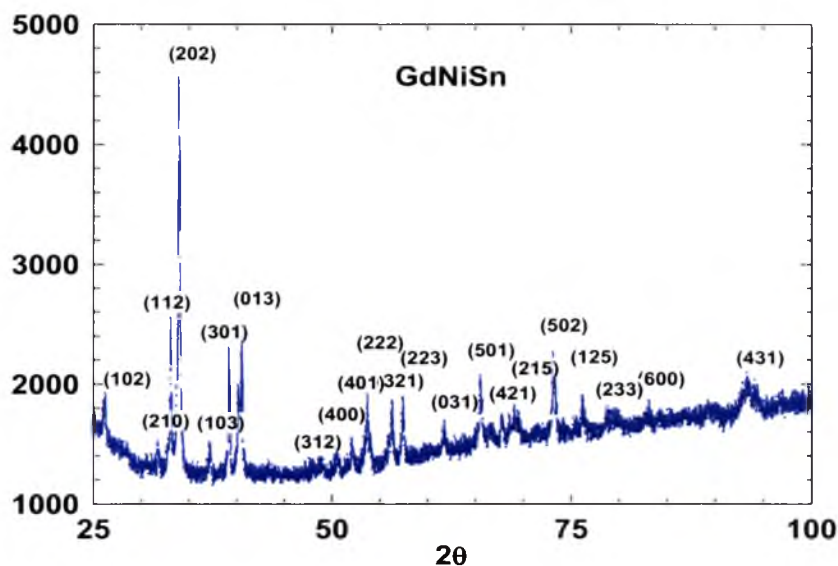
Strukturę krystaliczną typu TiNiSi, którą wykazały badane próbki przedstawiono na rysunku 5.1.



Rys.5.1 Struktura rombowa typu TiNiSi [2].

## $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$

Związki o założonych koncentracjach gadolinu:  $(1-x)=1; 0.1; 0.05; 0.01; 0.005; 0.001; 0.0025; 0.0005$  i  $\text{YNiSn}$  otrzymano w piecu łukowym w atmosferze argonu. Niestety pomimo wielu prób nie udało się uzyskać jednofazowych związków o koncentracjach gadolinu :  $(1-x) > 0.1$ . Związki  $\text{GdNiSn}$ ,  $\text{YNiSn}$  i  $\text{Gd}_{0.1}\text{Y}_{0.9}\text{NiSn}$  otrzymano stapiając stechiometrycznie naważone wsady, natomiast kolejne powstawały poprzez ich rozcieńczanie. W celu uzyskania jednofazowych próbek  $\text{GdNiSn}$  i  $\text{Gd}_{0.1}\text{Y}_{0.9}\text{NiSn}$  wygrzewano je w temperaturze  $700^\circ\text{C}$  przez okres 168 h. Przykładowy dyfraktogram dla związku  $\text{GdNiSn}$  z zaznaczonymi wskaźnikami Millera ( $hkl$ ) płaszczyzn atomowych zamieszczono poniżej.



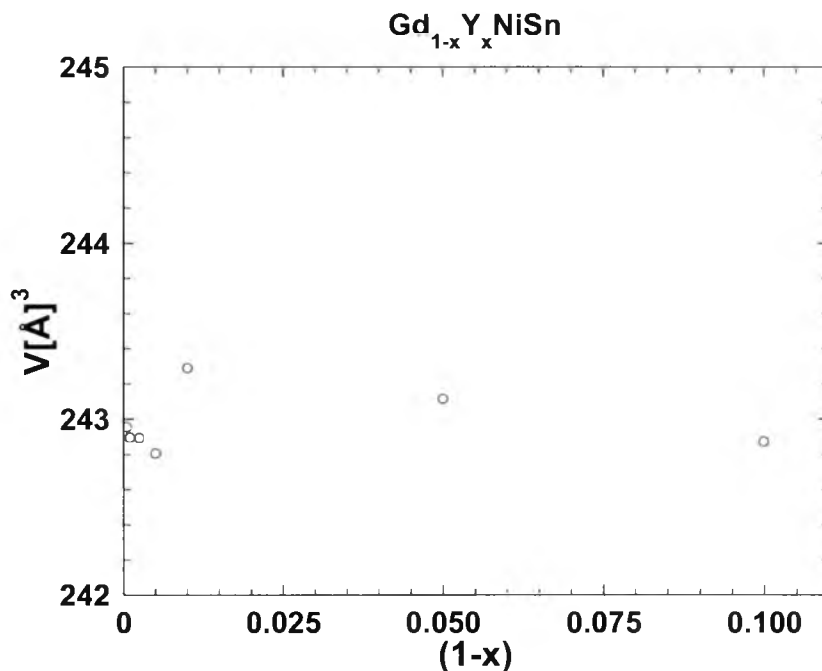
**Rys. 5.2** Dyfraktogram dla związku  $\text{GdNiSn}$  wraz z zaznaczonymi wskaźnikami płaszczyzn  $hkl$ .

Wyznaczone parametry komórki elementarnej dla przebadanego szeregu związków  $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  zestawiono w tabeli 1. Obok wartości parametrów wyznaczonych w przeprowadzonych eksperymentach, w tabeli umieszczono również, dla porównania, parametry sieciowe otrzymane dla  $\text{GdNiSn}$  i  $\text{YNiSn}$  przez [2 i 3].

**Tab.1** Parametry sieciowe dla  $Gd_{1-x}Y_xNiSn$ 

1-x	a [Å] ± Δ[Å]	b [Å] ± Δ[Å]	c [Å] ± Δ[Å]	V[Å] <sup>3</sup>	literatura
GdNiSn	7.204± 0,002	4.467± 0,003	7.676± 0,001	247.011	<i>a</i> =7.199; <i>b</i> =4.464; <i>c</i> =7.677
0.1	7.115± 0,001	4.454± 0,002	7.664± 0,009	242.873	
0.05	7.114± 0,003	4.451± 0,003	7.664± 0,001	242.676	
0.01	7.114± 0,004	4.452± 0,002	7.663± 0,004	242.699	
0.001	7.114± 0,001	4.451± 0,004	7.665± 0,001	242.674	
0.005	7.113± 0,001	4.451± 0,003	7.665± 0,001	242.674	
0.0025	7.113± 0,008	4.452± 0,001	7.665± 0,003	242.728	
0.0005	7.113± 0,007	4.451± 0,002	7.664± 0,002	242.642	
YNiSn	7.113± 0,007	4.448± 0,002	7.664± 0,003	242.471	<i>a</i> =7.115; <i>b</i> =4.449; <i>c</i> =7.665

Rozcieńczanie magnetycznej matrycy GdNiSn niemagnetycznymi atomami Y nie powodowało zmian w wartościach objętości komórek elementarnych (rys.5.3, na którym umieszczono związki o koncentracjach gadolinu:  $(1-x)=0.1\div 0.0005$ ) i parametrów sieci. Można to wytłumaczyć tym, iż różnice między promieniami jonowymi Gd (0.94 Å) i Y (0.93 Å) są zbyt małe, aby zaobserwować jakiegokolwiek zmiany. W otrzymanych układach jony itru podstawiane są jonami gadolinu i w otrzymanym zakresie stężeń nie obserwuje się ani zmian w wartościach parametrów komórki elementarnej, ani zmian w ich symetrii. Sprawia to, że dla badanych roztworów wpływ na ich własności magnetyczne będą miały magnetyczne jony Gd, a nie symetria krystaliczna.



**Rys.5.3** Zależność objętości komórki elementarnej od koncentracji gadolinu dla szeregu  $Gd_{1-x}Y_xNiSn$ .

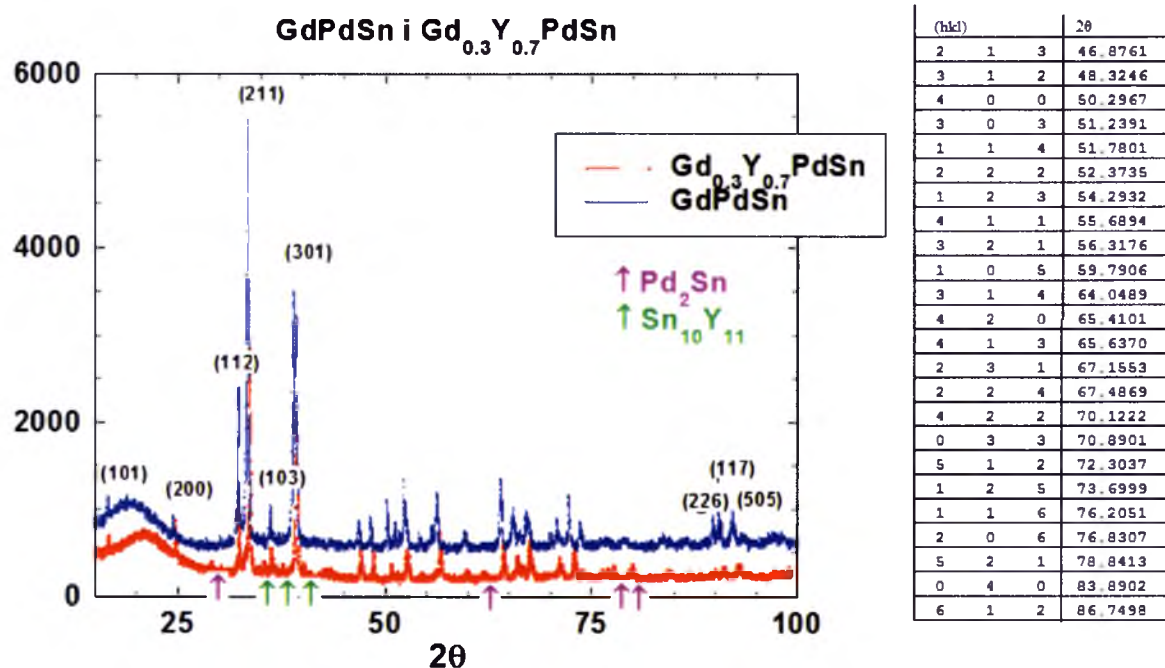
### $Gd_{1-x}Y_xPdSn$

Związki z palladem o założonych koncentracjach gadolinu:  $1-x = 0.8; 0.5; 0.3; 0.2$  oraz  $GdPdSn$  również poddano badaniom techniką dyfrakcji rentgenowskiej. Próbki  $GdPdSn$  oraz  $Gd_{0.2}Y_{0.3}PdSn$  i  $Gd_{0.3}Y_{0.7}PdSn$  wygrzewano w celu uzyskania jednofazowych związków, analogicznie jak próbki z Ni, w temperaturze  $700^{\circ}C$  przez okres 168 h. Pomimo wielu prób nie udało się uzyskać jednofazowych związków o koncentracjach gadolinu:  $(1-x)$ : równej lub mniejszej niż 0.1; większych niż 0.8 oraz związku  $YPdSn$ .

Pomimo wygrzewania, dla związków o koncentracjach gadolinu:  $(1-x)=0.2$  i  $0.3$  obserwowano dodatkowe linie dyfrakcyjne pochodzące od innych związków powstałych w procesie technologicznym. Te dodatkowe fazy zidentyfikowano jako związki itru i palladu z cyną (rys.5.4), są to:  $Sn_{10}Y_{11}$  [37] krystalizujący w układzie tetragonalnym ( $I4/mmm$ ) ( $a=11.53[\text{\AA}]$ ;  $b=11.53[\text{\AA}]$ ;  $c=16.9[\text{\AA}]$ ) oraz  $Pd_2Sn$  [38] o symetrii rombowej ( $Pnma$ ), ( $a=5.635[\text{\AA}]$ ;  $b=4.2978[\text{\AA}]$ ;  $c=8.0939[\text{\AA}]$ ). Na rysunku 5.4 przedstawiono przykładowy dyfraktogram dla związku  $GdPdSn$  (niebieski)

z zaznaczonymi wskaźnikami płaszczyzn atomowych ( $hkl$ ) dla poszczególnych linii dyfrakcyjnych.

Dla porównania oprócz związku  $\text{GdPdSn}$  na wykresie przedstawiono również dyfraktogram związku  $\text{Gd}_{0.3}\text{Y}_{0.7}\text{PdSn}$  (kolor czerwony). Na rysunku, obok w tabeli zamieszczono wskaźniki ( $hkl$ ) wraz z wartościami położenia kąta  $2\theta$  w zakresie:  $46.87^\circ \div 86.74^\circ$ .



**Rys.5.4** Dyfraktogram dla związku  $\text{GdPdSn}$  i  $\text{Gd}_{0.3}\text{Y}_{0.7}\text{PdSn}$  wraz z zaznaczonymi wskaźnikami płaszczyzn  $hkl$ .

Wyznaczone parametry sieci dla związków  $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{PdSn}$  zestawiono w tabeli 2.

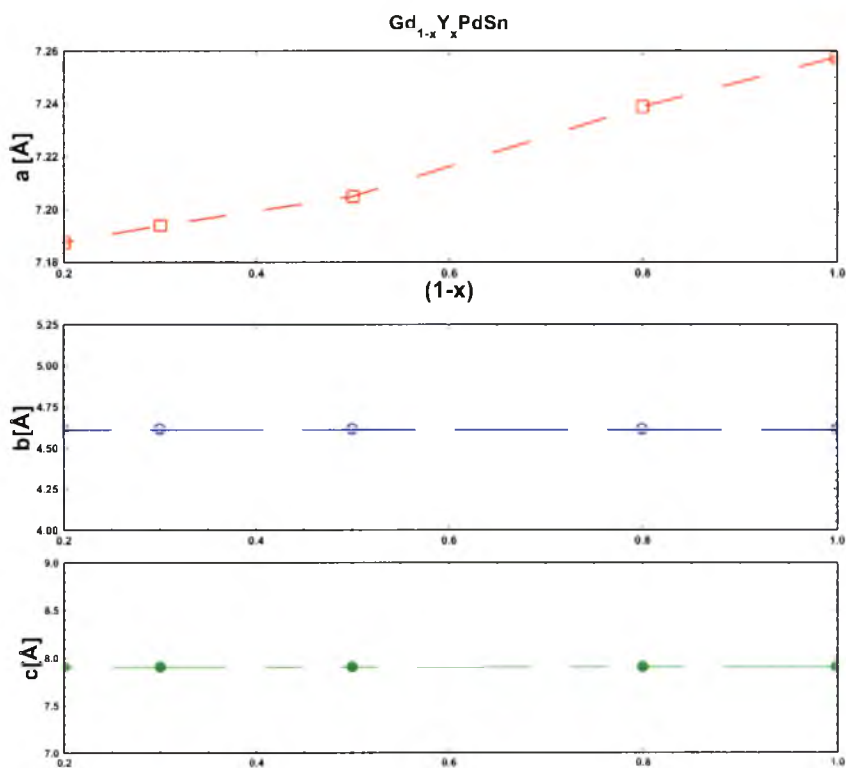
Parametry komórki elementarnej dla badanych próbek wyznaczono korzystając z programu Chekcell, a obliczone wartości dla  $\text{GdPdSn}$  były zgodne z danymi pochodzącymi z literatury [15].

**Tab. 2** Parametry sieciowe dla  $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{PdSn}$ .

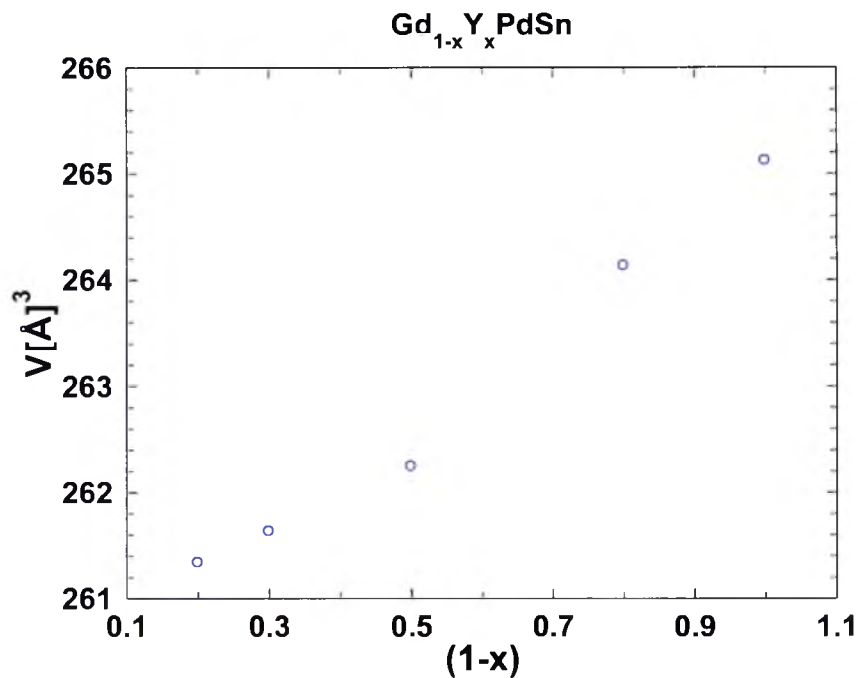
$1-x$	$a [\text{\AA}] \pm \Delta$	$b [\text{\AA}] \pm \Delta$	$c [\text{\AA}] \pm \Delta$	$V[\text{\AA}]^3$	literatura
GdPdSn	$7.257 \pm 0,002$	$4.614 \pm 0,002$	$7.918 \pm 0,002$	265.124	$a = 7.254$ $b = 4.608$ $c = 7.925$
0.8	$7.238 \pm 0,003$	$4.610 \pm 0,002$	$7.916 \pm 0,003$	264.134	
0.5	$7.204 \pm 0,004$	$4.601 \pm 0,003$	$7.912 \pm 0,004$	262.248	
0.3 (*)	$7.193 \pm 0,001$	$4.599 \pm 0,001$	$7.909 \pm 0,002$	261.634	
0.2 (*)	$7.187 \pm 0,001$	$4.597 \pm 0,001$	$7.910 \pm 0,001$	261.335	

W tabeli 2 symbolem (\*) oznaczono związki o największej zawartości procentowej fazy związków  $\text{Pd}_2\text{Sn}$  i  $\text{Sn}_{10}\text{Y}_{11}$  (ok.2% i 3% ).

Dla szeregu  $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{PdSn}$  zaobserwowano malenie wartości parametru sieci  $a$ , natomiast parametry  $b$  i  $c$  pozostawały bez znaczących zmian wraz ze zmianą koncentracji gadolinu:  $(1-x)$  (tab.2 i rys.5.5). Dla badanych związków zaobserwowano więc i odpowiednią zmianę objętości komórki elementarnej wraz ze zmniejszaniem koncentracji gadolinu, co przedstawiono na rysunku numer 5.5.



**Rys.5.5** Zależność parametrów sieci  $a$ ,  $b$  i  $c$  od koncentracji gadolinu dla szeregu  $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{PdSn}$



**Rys.5.6** Zależność objętości komórki elementarnej od koncentracji gadolinu dla szeregu  $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{PdSn}$ .

Własności magnetyczne wybranych związków szeregów:  $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  i  $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{PdSn}$  zbadano na magnetometrze SQUID. Wykonano temperaturowe pomiary podatności magnetycznej zmiennie- i stało-polową AC i DC, na podstawie których wyznaczono: moment efektywny  $\mu_{\text{eff}} [\mu_B]$ , temperaturę przejścia magnetycznego  $T_N [\text{K}]$  i odwrotność podatności magnetycznej  $\chi^{-1} [\text{emu/mol}]^{-1}$ . Dla szeregu z palladem dodatkowo wyznaczono zależność namagnesowania  $M [\mu_B/\text{Gd}]$  względem pola magnetycznego  $H [\text{Oe}]$  w temperaturach od 2K do 300K. Następnie dla badanych związków wykonano pomiary metodą elektronowego rezonansu spinowego (ESR) i wyznaczono parametry, takie jak: nachylenie linii rezonansowej  $b [\text{Oe/K}]$  i czynnik  $g$ , których wielkości są miarą występowania efektu „wąskiego gardła” i jego charakteru w badanych związkach. Wyniki pomiarów dla szeregów  $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  i  $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{PdSn}$  wykonanych na magnetometrze SQUID zawarto w punktach 5.2 i 5.4.



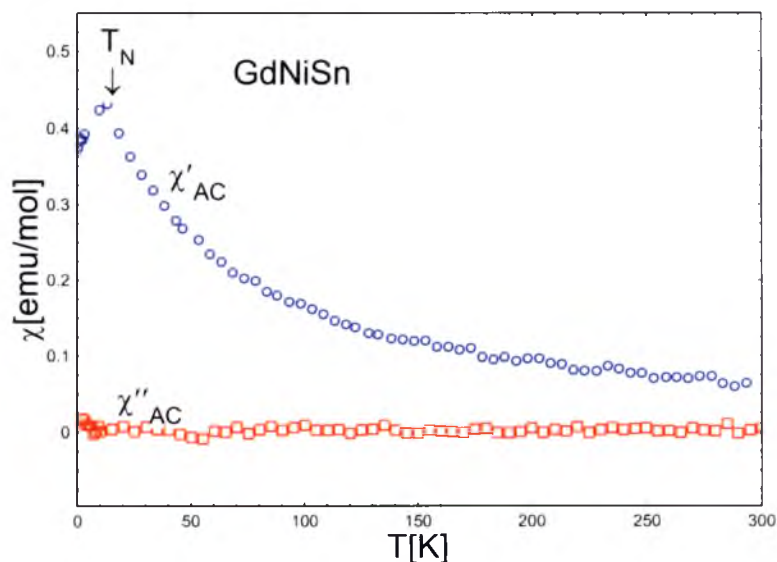
## 5.2 Badania własności magnetycznych związków GdNiSn oraz Gd<sub>0.1</sub>Y<sub>0.9</sub>NiSn

Dla szeregu Gd<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>NiSn nie udało się uzyskać związków o koncentracjach gadolinu: (1-x) > 0.1, dlatego też pomiary zależności podatności magnetycznej i jej odwrotności w polu magnetycznym B = 1T były możliwe tylko dla dwu związków GdNiSn i Gd<sub>0.1</sub>Y<sub>0.9</sub>NiSn. Wykonano pomiary podatności magnetycznej stało- i zmiennopolowe AC i DC.

Temperaturowe zależności odwrotności podatności dopasowano do prostoliniowego przebiegu, zgodnie ze zmodyfikowanym prawem Curie-Weissa:  $\chi = \chi_0 + C/(T - \theta_p)$  z temperaturowo niezależną podatnością  $\chi_0$ , gdzie  $\theta_p$  jest paramagnetyczną temperaturą Curie a  $C$  stałą Curie. Zbadano też związek YNiSn, który jest paramagnetykiem Pauliego, a oszacowana z pomiarów odwrotność podatności wynosiła  $1/\chi \sim 10(\text{emu/mol})^{-1}$ , co jest bliskie wartości uzyskanej przez [2],[3]:  $1/\chi \sim 9(\text{emu/mol})^{-1}$ . W tym rozdziale pokazano wyniki zależności temperaturowe zależności podatności i jej odwrotności dla związków o koncentracjach gadolinu: (1-x) = 1 i 0.1.

### GdNiSn

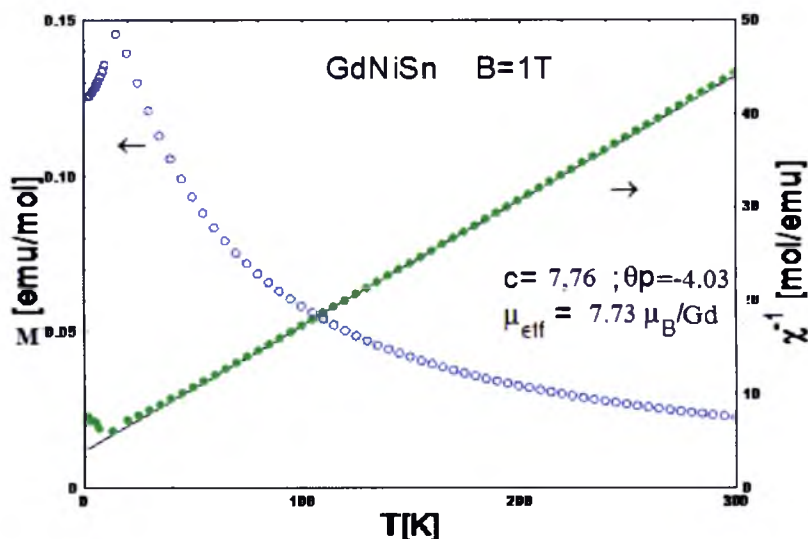
Temperaturową zależność podatności magnetycznej dla związku GdNiSn wraz z zaznaczoną temperaturą przejścia magnetycznego  $T_N$  przedstawiono na rysunku 5.7.



Rys.5.7 Temperaturowa zależność podatności magnetycznej AC dla GdNiSn.

Oszacowana z pomiarów metodą różniczki zupełnej wartość temperatury przejścia  $T_N$  wynosi 12.5 K i różni się nieznacznie od temperatury uzyskanej m.in. przez [4,15], którzy oszacowali ją na  $T_N$  równą 11 K.

Z zależności odwrotności podatności magnetycznej od temperatury wyznaczono wartość momentu efektywnego  $\mu_{\text{eff}} [\mu_B / \text{Gd}]$ , co przedstawiono na rysunku 5.8.

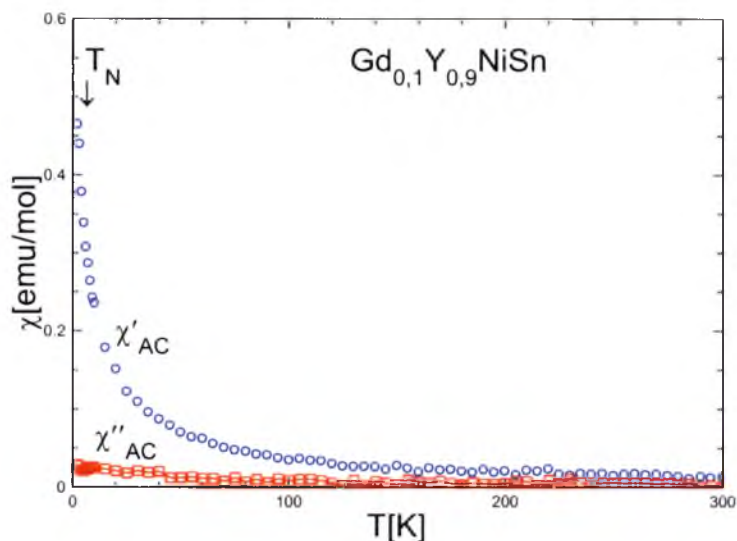


**Rys.5.8** Zależność namagnesowania i odwrotności podatności magnetycznej w polu magnetycznym o indukcji  $B=1\text{ T}$  dla  $\text{GdNiSn}$

Związek  $\text{GdNiSn}$  charakteryzuje antyferromagnetyczny przebieg temperaturowej zależności odwrotności podatności i z niego wyznaczono moment efektywny przypadający na gadolin. Wynosi on:  $\mu_{\text{eff}} = 7.73\mu_B / \text{Gd}$ . Eksperymentalna wartość efektywnego momentu magnetycznego różni się nieco od wartości teoretycznej obliczonej z reguł Hunda dla swobodnego jonu  $\text{Gd}^{3+}$  ( $7.94\mu_B$ ), co mogłoby sugerować, że moment ten zlokalizowany jest głównie na gadolinie.

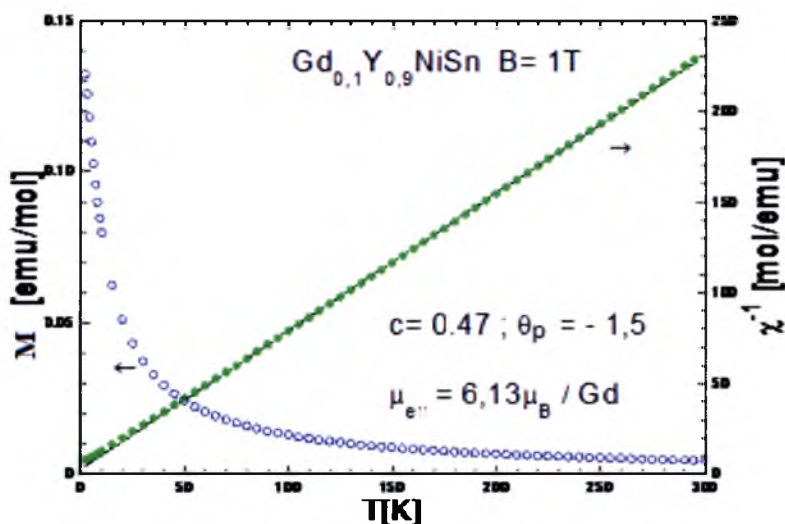
### $\text{Gd}_{0.1}\text{Y}_{0.9}\text{NiSn}$

Na rysunku 5.9 przedstawiono temperaturową zależność podatności magnetycznej AC wraz z zaznaczoną temperaturą przejścia magnetycznego  $T_N$  równą 3K.



**Rys.5.9** Temperaturowa zależność podatności magnetycznej AC dla  $Gd_{0,1}Y_{0,9}NiSn$

Moment efektywny przypadający na gadolin w związku  $Gd_{0,1}Y_{0,9}NiSn$  wyznaczono z temperaturowej zależności odwrotności podatności magnetycznej zmierzonej w polu  $B=1T$ , co pokazano na rysunku 5.10.



**Rys.5.10** Temperaturowa zależność namagnesowania i odwrotności podatności w polu  $B=1T$  dla  $Gd_{0,1}Y_{0,9}NiSn$

Oszacowana z odwrotności podatności wartość momentu efektywnego  $\mu_{eff}$  przypadająca na gadolin w związku  $Gd_{0,1}Y_{0,9}NiSn$  wynosi  $6.13 \mu_B / Gd$ . W tabeli 3 przedstawiono wartości uzyskane z zależności temperaturowych podatności i odwrotności podatności.

**Tab.3** Wartości uzyskane z temperaturowych zależności podatności i odwrotności podatności dla  $\text{GdNiSn}$  i  $\text{Gd}_{0.1}\text{Y}_{0.9}\text{NiSn}$ .

1-x	$T_N$ [K]	$\theta_p$ [K]	$\mu_{\text{eff}}$ [ $\mu_B/\text{Gd}$ ]
1	12.5	-4.03	7.73
0.1	3	-1.5	6.13

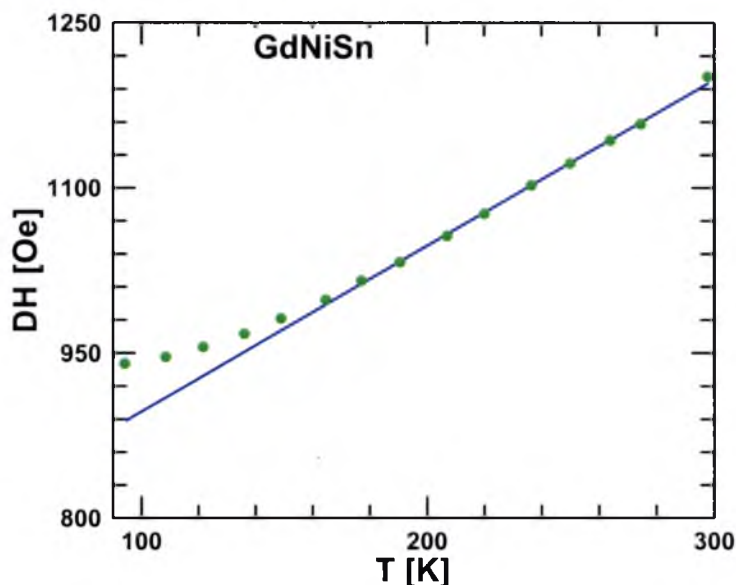
Związki  $\text{GdNiSn}$  i  $\text{Gd}_{0.1}\text{Y}_{0.9}\text{NiSn}$  są antyferromagnetykami, co można zauważyć w charakterystycznym dla antyferromagnetyków przebiegu temperaturowej zależności odwrotności podatności (rys.6.8 i 6.10). Wraz ze zmniejszaniem się koncentracji gadolinu -maleje temperatura przejścia  $T_N$  [K].

### 5.3 Badanie mikroskopowych własności szeregu $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ metodą ESR

Metodą ESR zostały przebadane związki międzymetaliczne:  $\text{GdNiSn}$  i  $\text{GdPdSn}$ , dla których otrzymane dane wskazywały na wystąpienie efektu „wąskiego gardła” [7],[51]. Dla tych związków szerokość linii rezonansowej DH rosła liniowo wraz z temperaturą, natomiast nachylenie linii rezonansowej Korringa było małe i zależne od metalu T. Dla T=Ni wartość czynnika  $b$  wynosiła około 1.5Oe/K, podczas gdy dla T=Pd wartość ta wynosiła 2,4Oe/K. Małe wartości parametru  $b$  i raczej wysokie czynnika  $\Delta g$  mogą być uwarunkowane występowaniem silnego efektu „wąskiego gardła” (bottleneck effect) ESR dla zlokalizowanych momentów  $\text{Gd}^{3+}$  w metalach, co oznacza, że spiny Gd w związkach  $\text{GdNiSn}$  i  $\text{GdPdSn}$  są słabo związane z elektronami przewodnictwa (CE). Zmniejszając koncentrację gadolinu w związkach można całkowicie otworzyć „wąskie gardło”, dlatego w celu jego analizy niezbędne są badania dla silnie rozcieńczonych związków z gadolinem [m.in.29].

Związki badanego szeregu o koncentracjach gadolinu:  $(1-x) = 1; 0.001; 0.005; 0.05; 0.01; 0.1$  zostały zbadane w paśmie X w zakresie temperatur  $4 \div 300\text{K}$  (niskie stężenia) oraz  $100 \div 300\text{K}$  (wysokie stężenia).

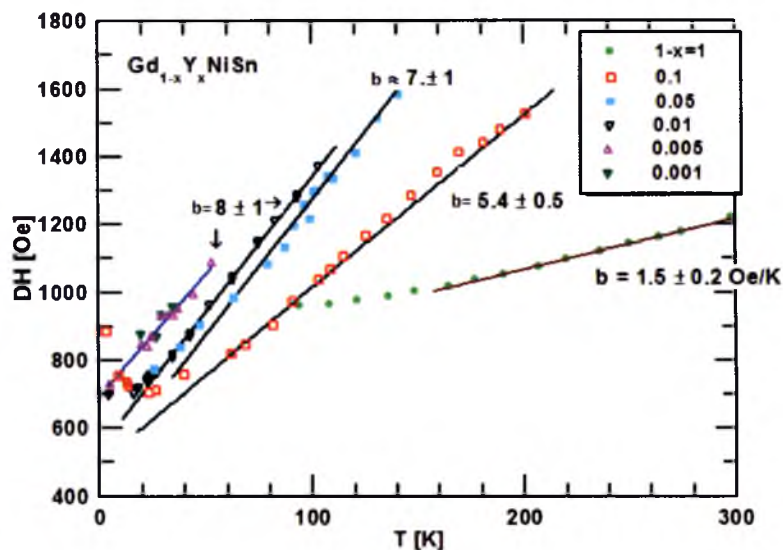
Poniżej przedstawiono wyniki eksperymentalne ESR dla kolejnych związków zaczynając od próbki GdNiSn, której zależność temperaturową szerokości linii rezonansowej DH [Oe] przedstawiono na rysunku 5.11



**Rys.5.11** Zależność szerokości linii rezonansowej DH[Oe] od temperatury dla GdNiSn.

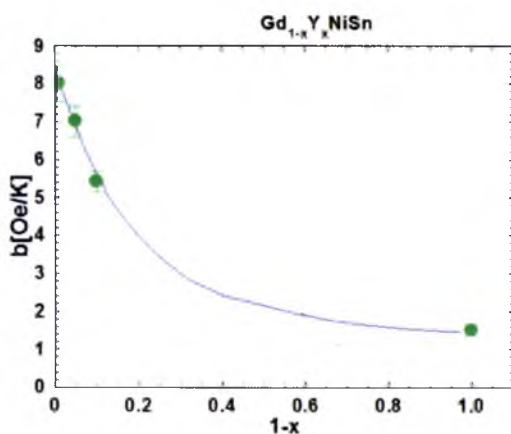
Dla związku GdNiSn możemy zauważyć odchylenia DH od liniowego przebiegu poniżej 160K. Odchylenie to może świadczyć o obecności oddziaływania krótko zasięgowego w tym zakresie temperaturowym. Z zakresu liniowego przebiegu otrzymano wartość parametru nachylenia linii rezonansowej  $b=1.5[\text{Oe/K}]$ . Może to świadczyć o silnym efekcie „wąskiego gardła” dla GdNiSn. Oznaczałoby to, że elektrony przewodnictwa (CE) w tym przypadku wolniej oddziałują z siecią (L) niż z układem spinów zlokalizowanych (S).

W celu dokładniejszego zbadania tego efektu i całkowitego otwarcia „wąskiego gardła” otrzymano związki o niskich stężeniach gadolinu ( $(1-x) < 0.1$ ). Zależności temperaturowe szerokości linii rezonansowej DH [Oe] dla związków o koncentracjach:  $1-x = 1; 0.1; 0.01; 0.05; 0.005; 0.001$  przedstawiono na rysunku 5.12.

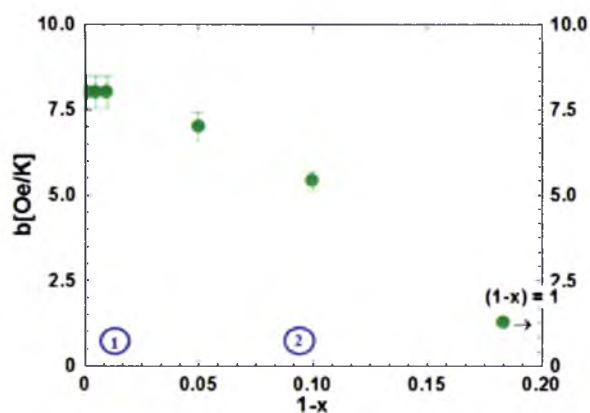


**Rys.5.12** Zależność szerokości linii DH [Oe] od temperatury dla związków szeregu  $Gd_{1-x}Y_xNiSn$ .

Na rysunku 5.12 są dobrze widoczne odchylenie DH od liniowości w niskich temperaturach dla związków  $GdNiSn$  i  $Gd_{0.1}Y_{0.9}NiSn$  świadczące o obecności oddziaływania krótko zasięgowego. Na podstawie liniowego przebiegu  $DH(T)$  oszacowano nachylenie linii rezonansowej  $b[Oe/K]$  dla każdego związku (Rys.5.13 a i b). Na rysunku (a) przedstawiono zależność  $b[Oe/K]$  w całym zakresie koncentracji gadolinu, natomiast na rysunku (b) zawarto koncentracje:  $(1-x) \leq 0.2$  z zaznaczeniem cyferkami 1 i 2 obszarów z (kiedy parametr  $b[Oe/K]$  nie zmieniał się już) i bez „wąskiego gardła”.



**5.13 (a)**

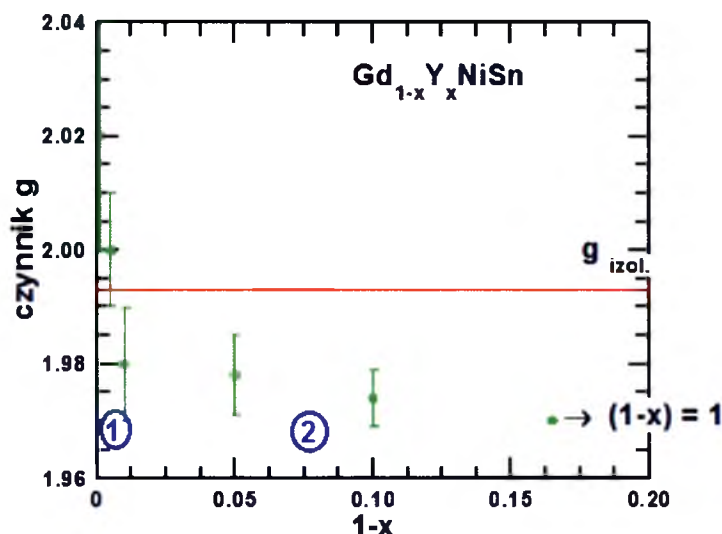


**5.13 (b)**

**Rys.5.13 a i b.** Zależność parametru  $b[Oe/K]$  od stężenia gadolinu w szeregu  $Gd_{1-x}Y_xNiSn$ .

Nachylenie linii  $b[\text{Oe/K}]$  wzrasta wraz ze zmniejszaniem koncentracji  $(1-x)$  gadolinu, aż do osiągnięcia koncentracji:  $(1-x) = 0.01; 0.005; 0.001$  i  $0.0005$ , dla których wartość parametru  $b$  wyniosła  $8.0[\text{Oe/K}]$  i nie zmieniała się już. Na tej podstawie przyjmujemy, że „wąskie gardło” zostało całkowicie otwarte.

Jak już wspomniano w rozdziale 3 rozprawy, obecność elektronów przewodnictwa (CE) prowadzi do zmiany wartości czynnika  $g$  w stosunku do wartości dla tego samego jonu umieszczonego w matrycy niemetalicznej (o tej samej symetrii sieci co matryca metaliczna). Jest to tak zwane przesunięcie czynnika  $g$  :  $\Delta g = g_{\text{metal}} - g_{\text{izolator}}$  ( $g_{\text{izolator}} = 1.993$  dla  $\text{Gd}^{3+}$ ). Przesunięcia czynnika  $g$  są małe i ujemne dla koncentracji gadolinu poniżej  $(1-x) = 1; 0.1; 0.05; 0.01$ , natomiast małe i dodatnie dla koncentracji gadolinu:  $(1-x) = 0.005$ . Na rysunku 5.14 przedstawiono zależność czynnika  $g$  od koncentracji Gd w związkach dla:  $(1-x) \leq 0.2$ . Cyferkami 1 i 2 zaznaczono obszary z i bez „wąskiego gardła”.



**Rys.5.14** Zależność czynnika  $g$  od stężenia Gd w badanym szeregu



Wartości parametrów ESR wyznaczonych na podstawie pomiarów, a mianowicie : nachylenie linii rezonansowej:  $b[\text{Oe/K}]$  oraz czynnik  $g$  dla próbek o niskich stężeniach gadolinu:  $(1-x)$  dla szeregu  $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  zestawiono w tabeli 4. Dodatkowo w tabeli podano również wartość koncentracji atomowej gadolinu  $c$ .



**Tab.4** Wartości obliczone na podstawie badań ESR dla szeregu  $Gd_{1-x}Y_xNiSn$ 

1-x	c	b[Oe/K]	g
1	0.333	1.5±0.2	1.969±0.005
0.1	0.033	5.4±0.5	1.974±0.005
0.05	0.0166	7.0±1.0	1.978±0.007
0.01	0.033	8.0±1.0	1.98±0.01
0.005	0.00166	8.0±1.0	2.00±0.01
0.001	0.00033	8.0±1.0	2.02±0.02
0.0005	0.00016	8.0±1.0	-

Stosując model teoretyczny opisany w rozdziale 3 przeprowadzono ilościową analizę uzyskanych wyników ESR.

Korzystając z zależności :  $b(c) = b_k(A / 1+A)$ , *[(41),rozdział 3]* wyznaczono wartości parametru  $A = \delta_{eL} / \delta_{eS}$  (parametr „wąskiego gardła”) dla wszystkich badanych próbek. Wartości  $b(c)$  dla każdej badanej próbki zawarto w tabeli 4. Jako  $b_k$  (nachylenie Korringi) przyjęto wartość nachylenia linii rezonansowej dla układu, w którym „wąskie gardło” zostało całkowicie otwarte, czyli wartość: 8 [Oe/K]. Wartości parametru A w zależności od koncentracji atomowej c zamieszczono w tabeli 5. Korzystając ze wzoru na nachylenie szerokości linii Korringi :

$$b_k = [\eta(E_F)J_{se}]^2 4\pi k_B / (g\mu_B) , \text{ [(44) ,rozdział 3]}$$

oszacowano wartość iloczynu gęstości stanów na poziomie Fermiego i całki wymiany spin-elektrony przewodnictwa  $(\eta(E_F) \times J_{se}) = 9.59 \times 10^{-3}$ . Z wyników ESR nie można otrzymać oddzielnie wartości gęstości stanów na powierzchni Fermiego i stałej sprzężenia wymiennego. Żeby rozdzielić te dwie wielkości potrzebne są jeszcze inne dane doświadczalne lub teoretyczne. Iloczyn  $[\eta(E_F)J_{se}]^2$  we wzorze *[(44) ,rozdział 3]*, cytowanym kilka linijek wcześniej, jest w istocie uśrednioną po powierzchni Fermiego wartością  $\langle [J(k,k')\eta(E_F)J_{se}]^2 \rangle$  [51].

W elementach macierzowych  $J(k,k')$  powinny być uwzględnione zarówno międzywęzłowe, jak i wewnątrz węzłowe oddziaływania zlokalizowanych elektronów 4f z elektronami przewodnictwa typu s, p i d.

Teoretyczne obliczenia międzywęzłowych elementów macierzowych dla gadolinu w związkach międzymetalicznych są bardzo trudne. Jednak, dzięki dużej lokalizacji stanów 4f gadolinu można w przybliżeniu założyć, że całka wymiany  $J_{se}$  opisuje oddziaływanie wymienne 4f-CE na węzle.



Dla swobodnego jonu gadolinu i prostych międzymetalicznych związków Gd obliczono wewnątrz węzłowe elementy macierzowe i są one równe około  $7 \div 8$  mRy ( $0.095 \div 0.11$  eV) dla elektronów przewodnictwa typu  $d$  i nie zależą znacząco od otaczających atomów [11].

Można zatem przypuszczać, że dla gadolinu, w badanych związkach szeregu  $Gd_{1-x}Y_xNiSn$  wartości będą miały ten sam rząd wielkości, tzn. będą zawarte w przedziale  $0.01 \div 0.1$  eV.

Znając iloczyn gęstości stanów na poziomie Fermiego i całki wymiany ( $\eta(E_F)J_{Se}$ ) możemy obliczyć szybkość przekazywania energii z układu elektronów przewodnictwa do układu spinów zlokalizowanych czyli szybkość relaksacji Overhausera  $\delta_{eS}$  [5],[28]:

$$\delta_{eS} = (16\pi^2/3\hbar)cS(S+1)\eta(E_F)J_{Se} \quad [(34), \text{rozdział 3}], \text{ dla } S = 7/2 \text{ (dla jonu Gd}^{3+}).$$

Obliczone szybkości  $\delta_{eS}$  dla badanych związków umieszczono w (tab.5).

Wykorzystując wartości  $A$  oraz  $\delta_{eS}$  z zależności:  $A = \delta_{eL} / \delta_{eS}$  obliczono prędkości przekazywania energii z układu elektronów przewodnictwa do sieci  $\delta_{eL}$ . (tab.5).

Na podstawie założeń dotyczących całki wymiany  $J_{Se}$  oszacowano wartości gęstości stanów na poziomie Fermiego jako:  $J_{Se} = 0.01 \div 0.1$  eV ;  $\eta(E_F)_{0.01\text{eV}} = 0.959$  stanów/ (eV spin atom) i  $\eta(E_F)_{0.1\text{eV}} = 0.0959$  stanów/ (eV spin atom).

Z wyrażenia na przesunięcie Yosidy :  $\Delta g = g_e \eta(E_F)J_{Se}$  [(45),rozdział 3] próbowano również obliczyć wartość czynnika  $\Delta g$ . Nie udało się go otrzymać, ponieważ dla silnie rozcieńczonych związków słaba intensywność linii rezonansowej powodowała, iż czynniki  $g$  dla poszczególnych próbek były obarczone dużym błędem pomiarowym.

**Tab.5** Obliczone parametry ESR dla szeregu  $Gd_{1-x}Y_xNiSn$

$1-x$	$c$	$A = \delta_{eL}/\delta_{eS}$	$\delta_{eS} [s^{-1}]$ (0.01 eV)	$\delta_{eS} [s^{-1}]$ (0.1 eV)	$\delta_{eL} [s^{-1}]$ (0.01 eV)	$\delta_{eL} [s^{-1}]$ (0.1 eV)
1	0.333	0.23	$63.37 \times 10^{11}$	$63.95 \times 10^{12}$	$14.57 \times 10^{11}$	$14.57 \times 10^{12}$
0.1	0.033	2.08	$6.34 \times 10^{11}$	$6.34 \times 10^{12}$	-	-
0.05	0.0166	7.0	$3.2 \times 10^{11}$	$3.2 \times 10^{12}$	-	-
0.01	0.033	$\gg 1$	$6.34 \times 10^{10}$	$6.34 \times 10^{11}$	-	-
0.005	0.00166	$\gg 1$	$3.2 \times 10^{10}$	$3.2 \times 10^{10}$	-	-

Dla związków szeregu  $Gd_{1-x}Y_xNiSn$  „wąskie gardło” zostało całkowicie otwarte, dla próbki o koncentracji gadolinu:  $(1-x)=0.01$ . Dla badanych próbek zaobserwowano spadek wartości szybkości relaksacji Overhausera  $\delta_{eS}$  wraz ze spadkiem koncentracji gadolinu, co może świadczyć o coraz swobodniejszym przepływie energii z układu spinów zlokalizowanych (S) do sieci (L). Dla związku  $GdNiSn$  wykazującego silny efekt „wąskiego gardła” zaobserwowano zależność:  $\delta_{eS} > \delta_{eL}$ , co wskazuje na to, że w tym przypadku przepływ energii do sieci jest utrudniony, a układ spinów Gd jest silnie sprzężony z układem CE.

#### 5.4 Analiza własności magnetycznych związków szeregu $Gd_{1-x}Y_xPdSn$

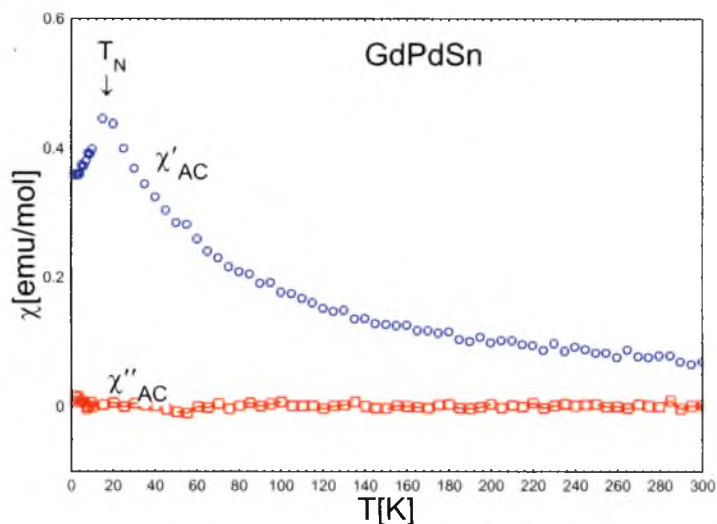
Dla związków szeregu  $Gd_{1-x}Y_xPdSn$  o koncentracjach gadolinu:  $1-x=1;0.8;0.5;0.3$  oraz 0.2 przeprowadzono pomiary podatności magnetycznej na magnetometrze SQUID [informacje na temat struktury krystalicznej podrozdział 5.1].

Temperaturowe zależności odwrotności podatności dopasowano liniowo zgodnie ze zmodyfikowanym prawem Curie-Weissa:  $\chi = \chi_0 + C/(T - \theta_p)$  z temperaturowo niezależną podatnością  $\chi_0$ , gdzie  $\theta_p$  jest paramagnetyczną temperaturą Curie a  $C$  stałą Curie.

Dla wszystkich badanych związków przeprowadzono również pomiar namagnesowania  $M[\mu_B/Gd]$  wraz z polem  $H[Oe]$ , a wszystkie zależności przedstawiono na rysunkach od 5.15 do 5.29.

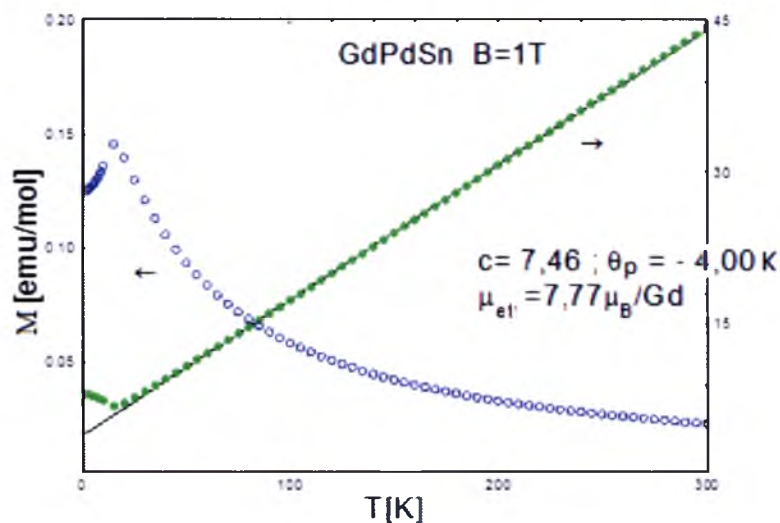
#### **GdPdSn**

Na rysunku 5.15 przedstawiono temperaturową zależność podatności magnetycznej zmiennie-polowej AC. Można zauważyć, że związek porządkuje się antyferromagnetycznie w temperaturze  $T_N = 15.6$  K.



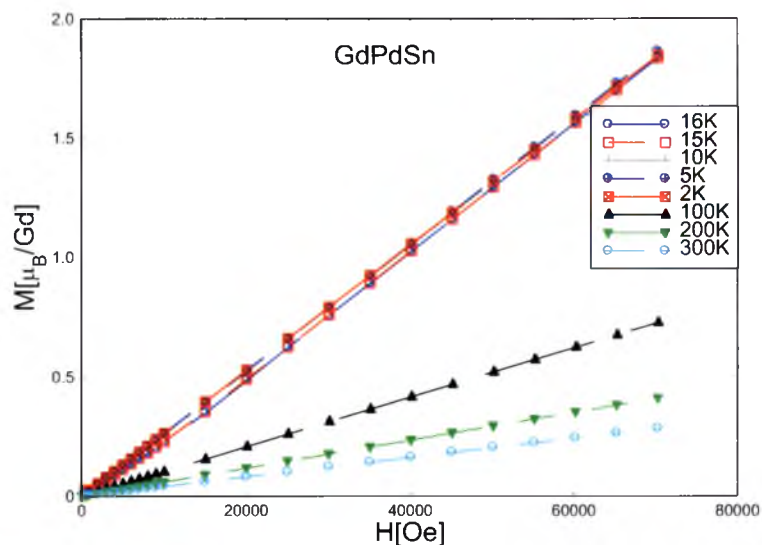
**Rys.5.15** Zależność temperaturowa podatności AC z zaznaczoną temperaturą przejścia magnetycznego  $T_N$  równą 15.6 K dla GdPdSn

Z pomiarów w polu  $B=1T$  wyznaczono zależność odwrotności podatności, z której wyznaczono moment efektywny dla GdPdSn umieszczono na rysunku 5.16.



**Rys.5.16** Zależność namagnesowania względem temperatury i odwrotności podatności dla GdPdSn w polu  $B=1T$ .

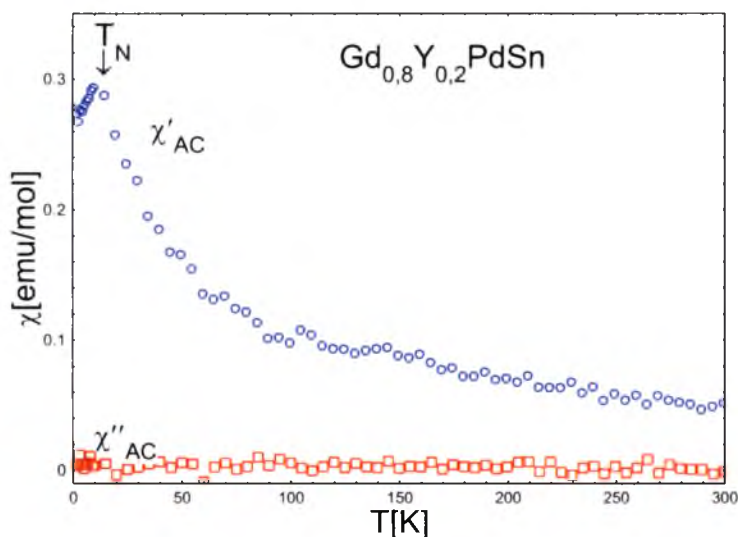
Oszacowane wartości  $T_N = 15.6$  K i  $\mu_{eff} = 7.7$  [ $\mu_B$  / Gd] (tab.6) są zgodne z danymi zawartymi w literaturze. Dla GdPdSn zmierzono również izotermie namagnesowania, a wyniki tych pomiarów przedstawiono na rysunku 5.17, na którym przedstawiono izotermie namagnesowania w temperaturach bliskich temperatury  $T_N$  dla związku GdPdSn.



**Rys.5.17** Izotermy namagnesowania w okolicy przejścia magnetycznego dla GdPdSn.

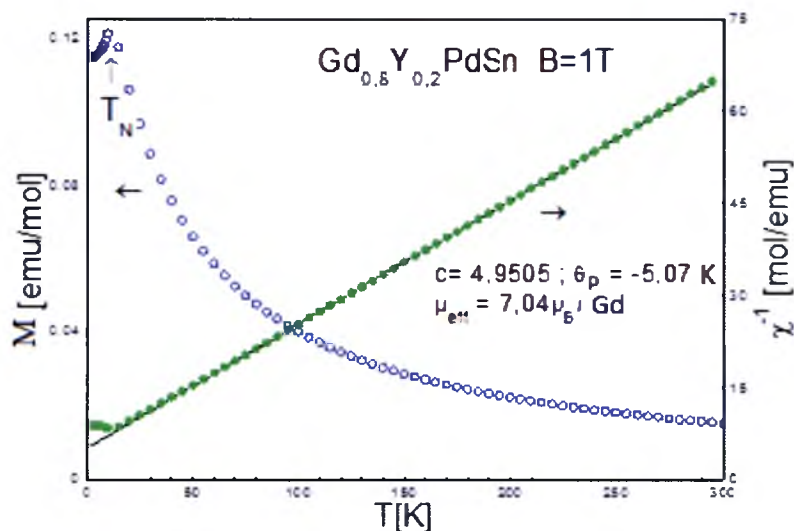
### **Gd<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>PdSn**

Na rysunkach od 5.18 do 5.20 przedstawiono wyniki pomiaru podatności magnetycznej zmiennej i stałej polowej AC i DC. Strzałką zaznaczono temperaturę przejścia magnetycznego, w której związek porządkuje się antyferromagnetyczne, na równą 10K.



**Rys.5.18** Pomiar zależności temperaturowej podatności magnetycznej AC dla związku o koncentracji gadolinu:  $(1-x) = 0.8$ .

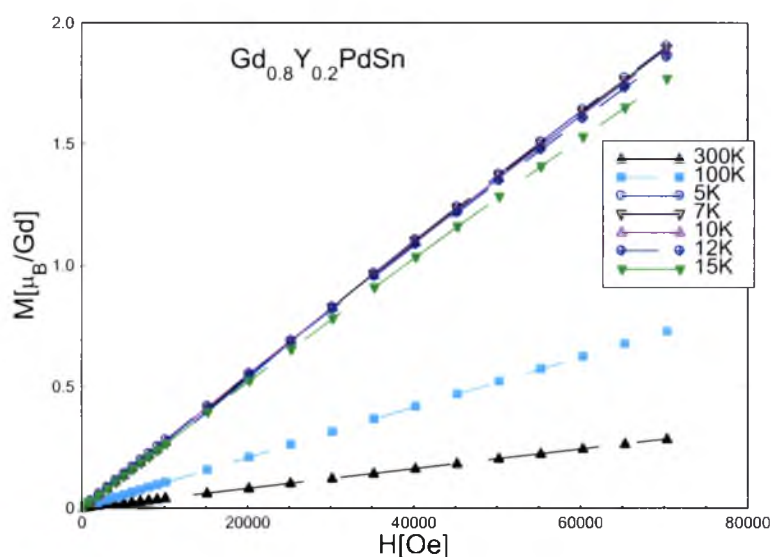
W polu magnetycznym o indukcji  $B=1\text{T}$  przeprowadzono pomiar namagnesowania względem temperatury, a z odwrotności podatności wyznaczono  $\mu_{\text{eff}}$  dla badanego związku, co zawarto na rysunku 5.19.



**Rys. 5.19** Namagnesowanie względem temperatury i odwrotność podatności DC w polu magnetycznym o indukcji  $B=1$  T dla  $\text{Gd}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{PdSn}$ .

Temperaturowa zależność odwrotności podatności  $\chi^{-1}$  [mol/emu] ma charakterystyczny antyferromagnetyczny przebieg. Wyznaczony moment efektywny dla koncentracji gadolinu  $(1-x) = 0.8$  wyniósł:  $\mu_{\text{eff}} = 7.04 \mu_B/\text{Gd}$ .

Eksperymentalna wartość efektywnego momentu magnetycznego różni się od wartości teoretycznej obliczonej z reguł Hunda dla swobodnego jonu  $\text{Gd}^{3+}$  ( $7.94 \mu_B$ ) ze sprzężeniem Russela-Sandersa ( $g[J(J+1)]^{1/2}$ ). Dla związku o koncentracji gadolinu:  $(1-x) = 0.8$  wykonano pomiary izoterm namagnesowania w różnych temperaturach do 7T. Na rysunku 5.20 zamieszczono wybrane izotermy w zakresie temperatur: 5K, 7K, 10K, 12K, 15K, 100K i 300K.

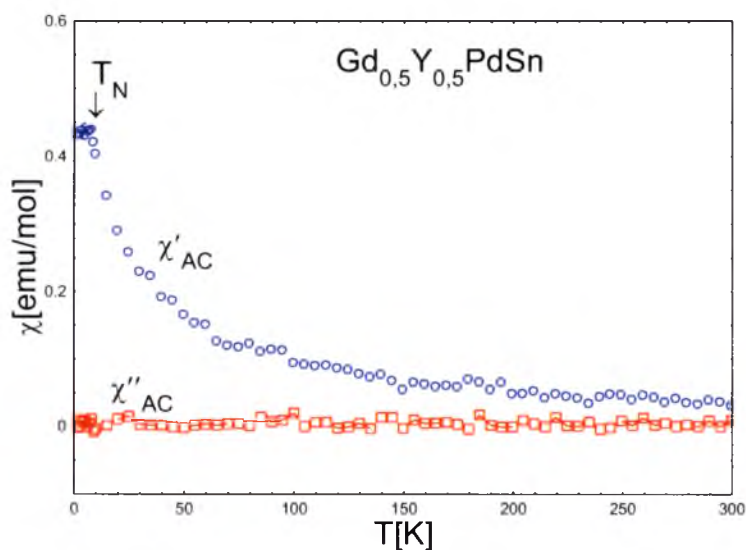


**Rys.5.20** Izotermy namagnesowania dla temperatur 5K ÷ 300K dla  $\text{Gd}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{PdSn}$ .

Izoterma namagnesowania przechodząca w 10K, wskazuje na przejście magnetyczne w tej temperaturze dla związku  $\text{Gd}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{NiSn}$ . Jak widać izoterma ta przechodzi dokładnie przez „0”, co potwierdza przejście magnetyczne w wyżej wspomnianej temperaturze.

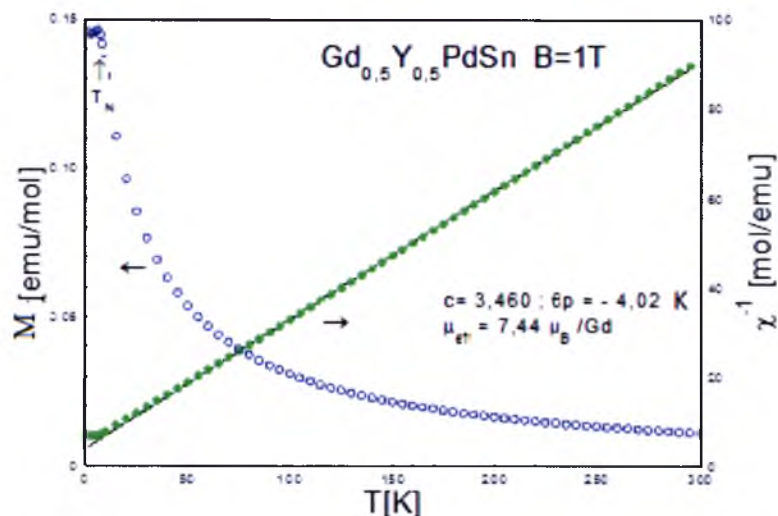
### $\text{Gd}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{PdSn}$

W kolejnym punkcie omówiono związek o koncentracji gadolinu:  $(1-x)=0.5$ . Rysunek numer 5.21 przedstawia zależność temperaturową podatności magnetycznej AC. Strzałką zaznaczono temperaturę uporządkowania ferromagnetycznego równą 6,25 K.



**Rys.5.21** Zależność temperaturowa podatności magnetycznej AC dla  $\text{Gd}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{PdSn}$

Oprócz pomiarów AC dla związku o koncentracji gadolinu:  $(1-x) = 0.5$  wykonano również pomiary DC w polu magnetycznym B o natężeniu 1 T, co przedstawiono na rysunku 5.22.



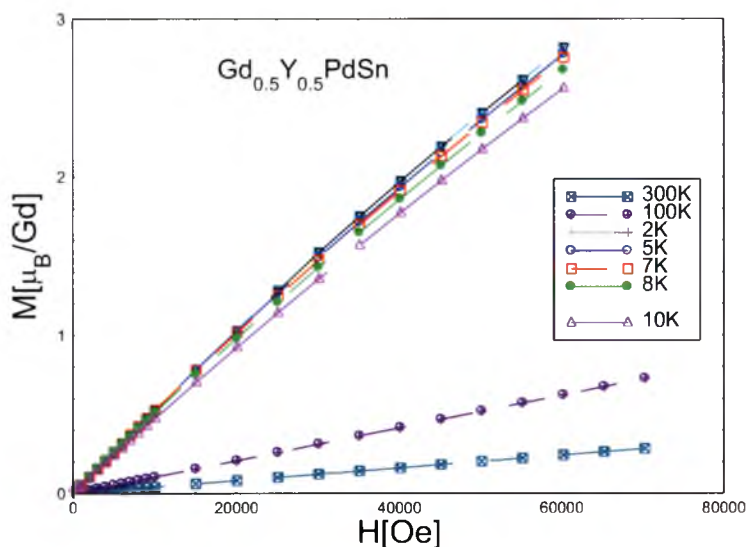
**Rys.5.22** Namagnesowanie w zależności od temperatury w polu B o indukcji 1 T oraz odwrotność podatności magnetycznej dla  $\text{Gd}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{PdSn}$ .

Przebieg odwrotności podatności względem temperatury, z którego wyznaczono moment efektywny dla badanego związku  $\mu_{\text{eff}} = 7.44 \mu_{\text{B}}/\text{Gd}$  ma charakterystyczny antyferro-magnetyczny przebieg.

Moment efektywny wyznaczony dla związku o koncentracji gadolinu:  $(1-x) = 0.5$  różni się od wartości teoretycznej obliczonej z reguły Hunda dla swobodnego jonu  $\text{Gd}^{3+}$  ( $7.94 \mu_{\text{B}}$ ). Jego niższa od teoretycznej wartość dla czystego jonu  $\text{Gd}^{3+}$  mogłaby sugerować znikomy wkład pochodzący od elektronów wędrownych  $4d$  jonów Pd,  $4d$  jonów Y i  $5d$  jonów Gd.

Na rysunku 5.23 zamieszczono izotermy namagnesowania zmierzono w polu do 7T w temperaturach w okolicy temperatury przejścia magnetycznego dla próbki o 50% zawartości gadolinu oraz dla wyższych temperatur 100K i 300K.





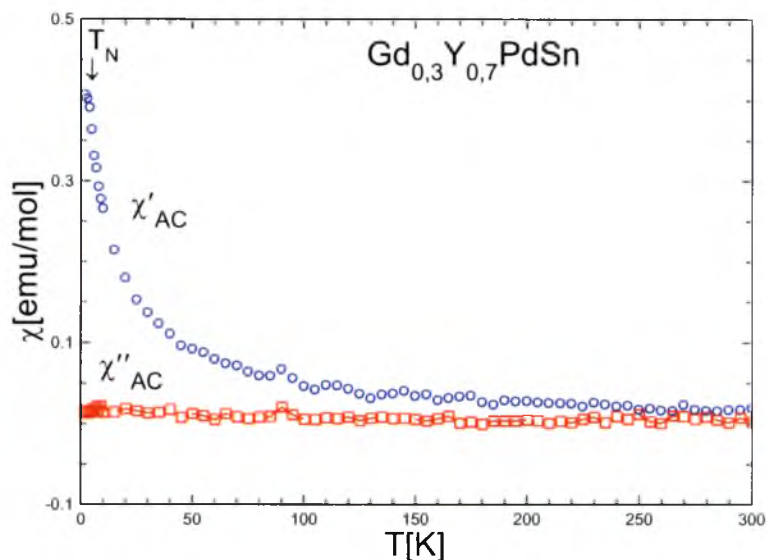
**Rys.5.23** Izotermy namagnesowania dla temperatur: 2K,5K,7K,8K i 10K oraz 100K i 300K dla  $\text{Gd}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{PdSn}$ .

Po otrzymaniu i przeanalizowaniu związków o koncentracjach gadolinu:  $(1-x)=0.8$  i  $0.5$  zaczęto stopniowo zmniejszać koncentrację gadolinu i otrzymano związki :  $\text{Gd}_{0.3}\text{Y}_{0.7}\text{PdSn}$  oraz  $\text{Gd}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{PdSn}$ . Wyniki dla obydwu związków przedstawiono poniżej.

### **$\text{Gd}_{0.3}\text{Y}_{0.7}\text{PdSn}$**

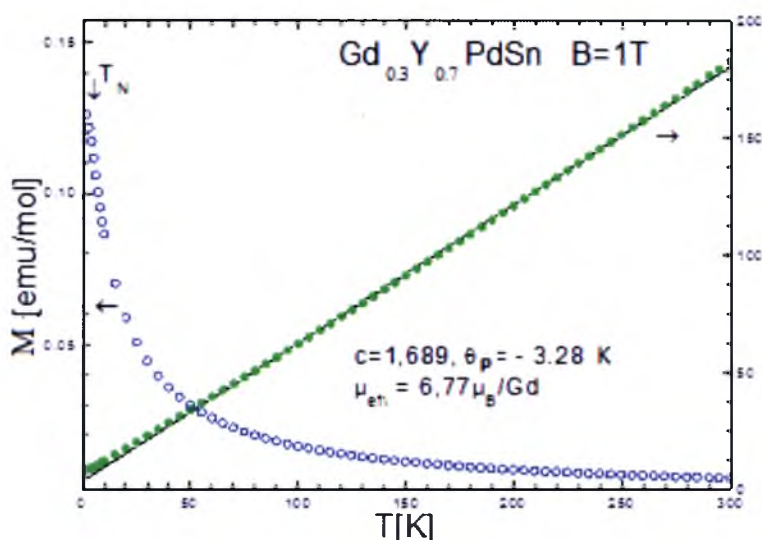
Zależności temperaturowe podatności magnetycznej AC (rys.5.24) i odwrotności podatności DC (rys.5.25) zmierzone w polu o indukcji  $B=1\text{T}$  dla związku o koncentracji gadolinu:  $(1-x) = „0.3”$  zawarto na rysunkach 5.24; 5.25 i 5.26. Strzałką zaznaczono temperaturę przejścia magnetycznego równą 4K.





**Rys.5.24** Zależność temperaturowa podatności magnetycznej AC dla związku o koncentracji gadolinu :  $(1-x) = 0.3$ .

Pomiar w polu o indukcji  $B=1\text{T}$  na podstawie, którego wyznaczono moment efektywny przypadający na Gd w danym związku przedstawiono na rysunku 5.25.

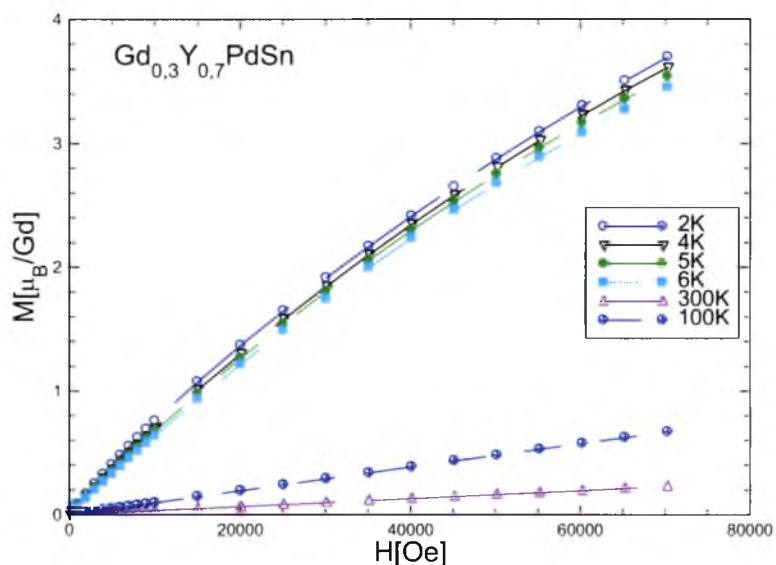


**Rys.5.25** Namagnesowanie odwrotność podatności w polu magnetycznym o indukcji  $B=1\text{T}$  dla  $\text{Gd}_{0.3}\text{Y}_{0.7}\text{PdSn}$ .

Z przebiegu podatności względem temperatury wyznaczono moment efektywny  $\mu_{\text{eff}}$  przypadający na gadolin w związku o koncentracji:  $(1-x) = 0.3$ .

Wynosił on:  $\mu_{\text{eff}} = 6.77 \mu_B / \text{Gd}$ . Wartość ta, różni się od wartości teoretycznej dla swobodnego jonu  $\text{Gd}^{3+}$  ( $7.94 \mu_B$ ) i jest mniejsza niż wartości otrzymane dla związków o koncentracjach gadolinu:  $(1-x) = 1; 0.8$  i  $0.5$ .

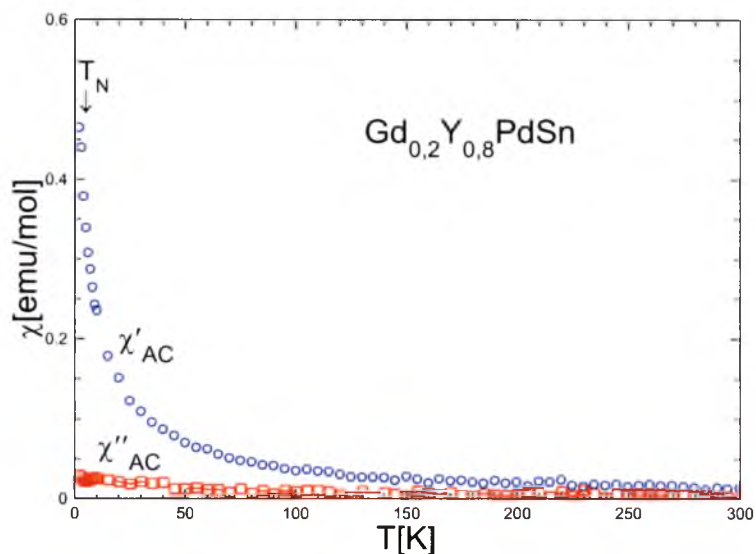
Można zauważyć, że wraz ze spadkiem koncentracji gadolinu spada wartość momentu efektywnego w badanych związkach. Na kolejnym wykresie przedstawiono izotermie namagnesowania dla pola do 7T zmierzone dla temperatur 2K, 4K, 5K, 6K (w okolicy przejścia  $T_N$ ) oraz 100K i 300K.



**Rys.5.26** Izotermie namagnesowania dla temperatur 2K, 4 K, 5K i 6K oraz 100K i 300K dla  $Gd_{0.3}Y_{0.7}PdSn$

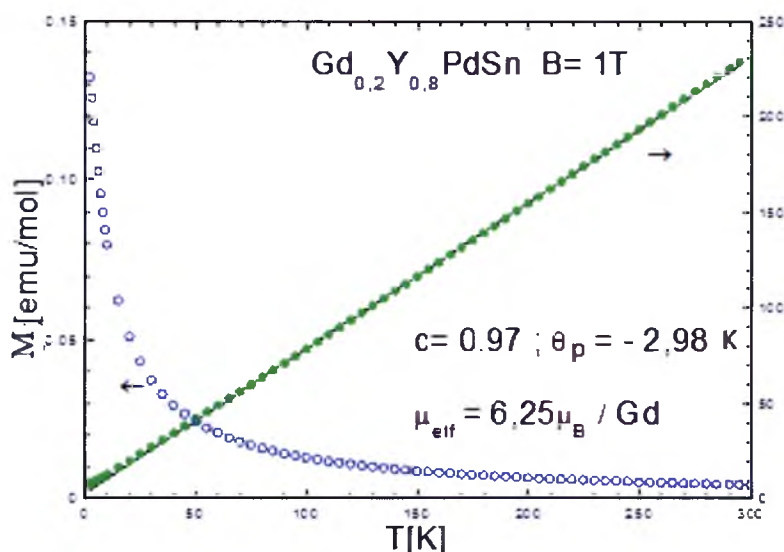
### $Gd_{0.2}Y_{0.8}PdSn$

Zależności temperaturowe podatności magnetycznej zmiennej i stała polowej AC i DC dla związku o koncentracji gadolinu  $(1-x)=0.2$  umieszczono na rysunkach: 5.27 i 5.28. Strzałką zaznaczono temperaturę przejścia magnetycznego  $T_N$  równą 3K.



**Rys.5.27** Zależność temperaturowa podatności AC dla związku o koncentracji gadolinu :  $(1-x)=0.3$ .

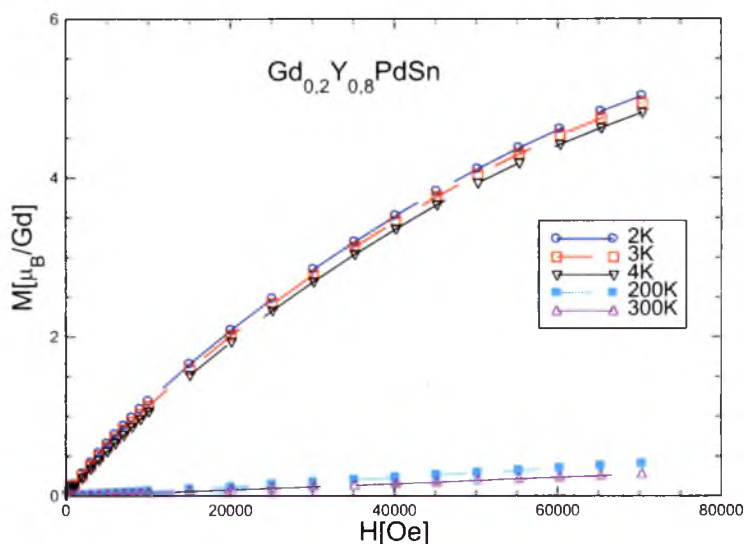
Pomiar, na podstawie którego wyznaczono moment efektywny przypadający na Gd w danym związku wykonano w polu magnetycznym  $B = 1\text{ T}$ .



**Rys.5.28** Namagnesowanie i odwrotność podatności magnetycznej w polu o indukcji  $B = 1\text{ T}$  dla  $\text{Gd}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{PdSn}$ .

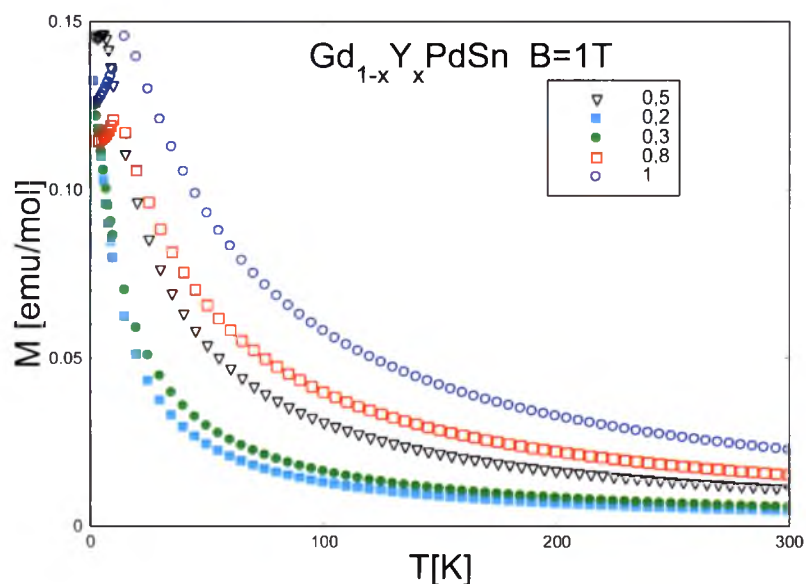
Z przebiegu odwrotności podatności względem temperatury wyznaczono moment efektywny przypadający na gadolin w badanym związku. Jego wartość wyniosła :  $\mu_{\text{eff}} = 6.25 \mu_{\text{B}}/\text{Gd}$  . Na rysunku 5.29 przedstawiono izotermy namagnesowania dla związku o koncentracji gadolinu:  $(1-x) = 0.2$  w zakresie

temperatur: 2K; 3K i 4K (w okolicy przejścia magnetycznego ( $T_N = 3K$ )): oraz w 200K i 300K zmierzone do 7T.



**Rys.5.29** Izotermie namagnesowania dla  $Gd_{0.2}Y_{0.8}PdSn$  w temperaturach 2K do 4K oraz 200K i 300K.

Na rysunku 5.30 zebrano namagnesowanie zmierzone w polu o indukcji  $B=1T$  dla badanych związków szeregu  $Gd_{1-x}Y_xPdSn$ .



**Rys.5.30** Namagnesowanie w polu o indukcji  $B=1T$  dla związków o koncentracjach gadolinu:  $(1-x) = 1; 0.8; 0.5; 0.3$  i  $0.2$  szeregu  $Gd_{1-x}Y_xPdSn$ .

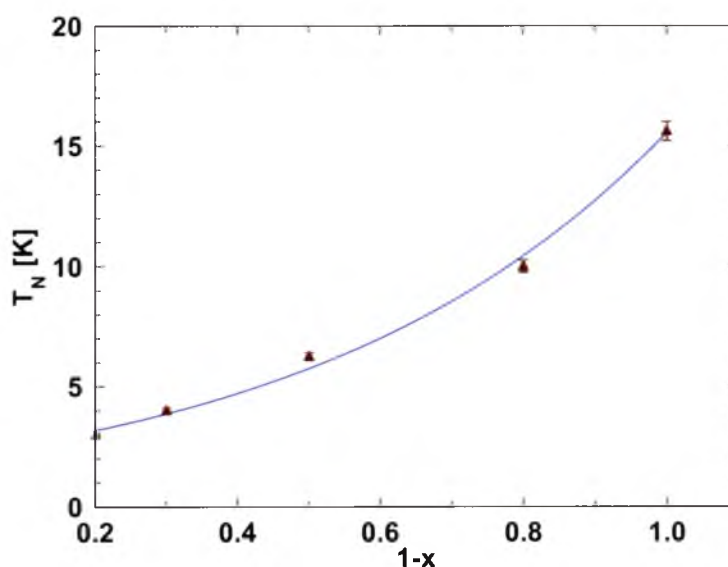
Na podstawie pomiarów podatności magnetycznej w polu 1T dla próbek szeregu można było wyznaczyć momenty efektywne przypadające na jon Gd dla każdego ze związków. Otrzymane z pomiarów parametry przedstawiono poniżej w tabeli 6.

**Tab. 6** Parametry wyznaczone na podstawie badań magnetycznych zależności temperaturowej podatności i odwrotności podatności dla badanych próbek szeregu  $Gd_{1-x}Y_xPdSn$ .

$1-x$	$T_N$ [K]	$\theta_D$ [K]	$\mu_{eff}$ [ $\mu_B/Gd$ ] w 1T
GdPdSn	15.6	- 4.00	7.7
0.8	10	- 5.07	7.04
0.5	6.25	- 4.02	7.44
„0.3”	4	- 3.28	6.77
„0.2”	3	- 1.98	6.25

Można zaobserwować, że temperatura  $T_N$  [K] dla badanych związków zmniejszała się wraz z obniżaniem koncentracji Gd w związku, natomiast moment efektywny  $\mu_{eff}$  przypadający na jon  $Gd^{3+}$  oscylował w okolicy  $7.0$  [ $\mu_B/Gd$ ] i wzrastał wraz ze wzrostem koncentracji gadolinu w związkach.

Na rysunku 5.31 przedstawiono zależność  $T_N$  [K] od koncentracji gadolinu w badanych związkach.



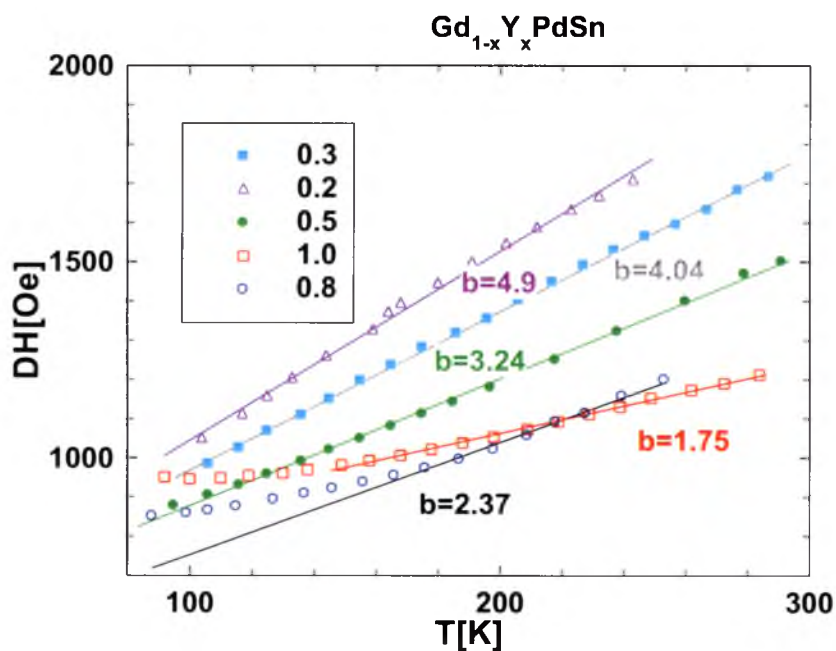
**Rys.5.31** Zależność  $T_N$  [K] od koncentracji Gd dla szeregu  $Gd_{1-x}Y_xPdSn$ .

Jony Gd w swojej podsięci posiadają duży i zlokalizowany moment magnetyczny. Dla szeregu z Pd możemy zauważyć wzrost temperatury przejścia magnetycznego i momentu efektywnego wraz ze wzrostem koncentracji gadolinu.

## 5.5 Badania własności magnetycznych metodą elektronowego rezonansu spinowego (ESR) szeregu $Gd_{1-x}Y_xPdSn$

Dla związków szeregu  $Gd_{1-x}Y_xPdSn$  o koncentracjach gadolinu:  $1-x=1$ ; 0.8; 0.5; 0.3 i 0.2 wykonano pomiary ESR. Związki o koncentracjach gadolinu:  $(1-x)=0.3$  i 0.2 również brano pod uwagę podczas badań metodą elektronowego rezonansu magnetycznego, gdyż ilość dodatkowej fazy od związków:  $Pd_2Sn$  i  $Sn_{10}Y_{11}$  była niewielka (ok.2% i 3% ) i niemagnetyczna [o czym szczegółowo w podrozdziale 5.1 na temat struktury krystalicznej szeregu  $Gd_{1-x}Y_xPdSn$ ]. Badania przeprowadzono w zakresie temperatur 80-300K.

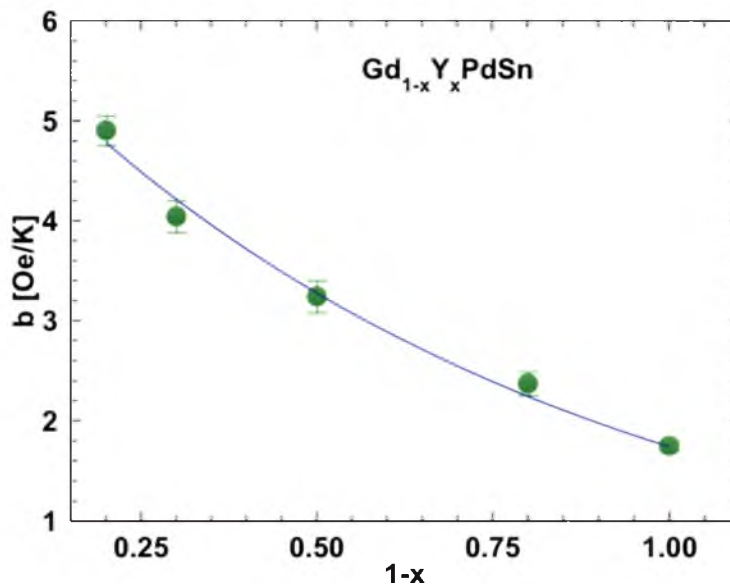
Celem pomiarów ESR dla związków z palladem była analiza linii ESR wraz z temperaturą, w zależności od zmian koncentracji Gd w poszczególnych próbkach. Tak jak to miało miejsce dla związków szeregu  $Gd_{1-x}Y_xNiSn$  wyniki dla szeregu z palladem próbowano przeanalizować ilościowo w sensie wyznaczenia wielkości  $\eta(E_F)J_{Se}$  tym samym sprawdzić obecność i charakter efektu „wąskiego gardła”. Na rysunku 5.32 przedstawiono zależności szerokości linii DH [Oe] od temperatury dla badanych związków szeregu  $Gd_{1-x}Y_xPdSn$ .



Rys.5.32 Zależność szerokości linii rezonansowej DH[Oe] względem temperatury dla badanych związków szeregu  $Gd_{1-x}Y_xPdSn$ .

Dla GdPdSn, podobnie jak dla GdNiSn (rys.6.11) możemy zauważyć odchylenia od prostej w dopasowaniu  $DH(T)$  w zakresie poniżej 160K, co jest związane z pojawieniem się oddziaływań krótkozasięgowych w temperaturach dużo powyżej temperatury przejścia  $T_N = 15.6 \text{ K}$ .

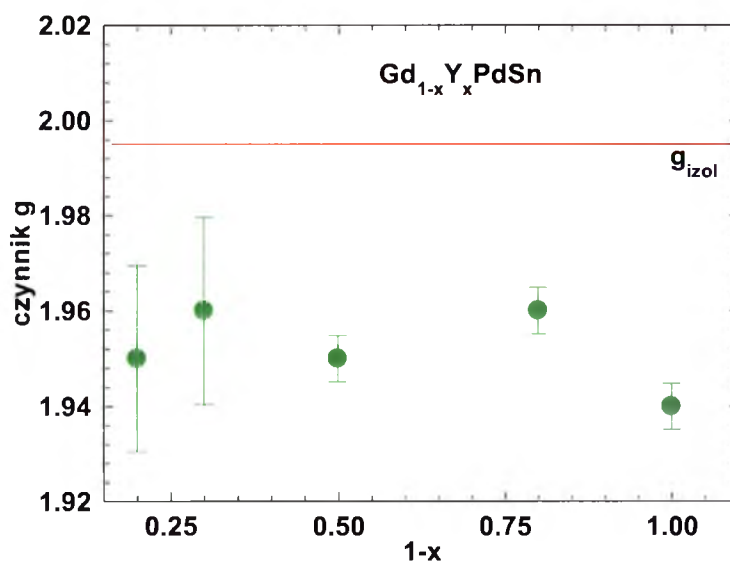
Na podstawie przebiegu  $DH(T)$  można było oszacować nachylenie linii rezonansowej  $b[\text{Oe/K}]$  oraz czynnik  $g$  dla każdego związku, co przedstawiono poniżej na rysunkach 5.33 i 5.34.



**Rys.5.33** Zależność parametru  $b[\text{Oe/K}]$  od stężenia Gd w badanym szeregu  $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{PdSn}$ .

Nachylenie linii  $b[\text{Oe/K}]$  wzrastało wraz ze spadkiem koncentracji, co można było zauważyć również dla szeregu z niklem.





**Rys.5.34** Zależność czynn timer g od stężenia Gd w badanym szeregu  $Gd_{1-x}Y_xPdSn$

Nachylenie linii rezonansowej  $b[Oe/K]$  zmieniało się wraz ze zmianą koncentracji Gd w związku, a parametr g oscylował w blisko wartości 2.00. Na podstawie pomiarów ESR oszacowano wartość parametru nachylenia linii rezonansowej  $b[Oe/K]$  oraz czynnik g. Parametr  $b[Oe/K]$ , tak jak i w przypadku szeregu z Ni, otrzymano poprzez dopasowanie do liniowej zależności  $DH(T)$  (rys.5.32).

Wartości wyznaczone na podstawie pomiarów metodą elektronowego rezonansu spinowego (ESR) takie jak :  $b[Oe/K]$  – parametr nachylenia linii rezonansowej oraz czynnik g dla niskich koncentracji szeregu  $Gd_{1-x}Y_xPdSn$  zostały przedstawione w tabeli 7. W tabeli umieszczono również wartość koncentracji atomowej –c.

**Tab. 7** Parametry wyznaczone na podstawie pomiarów ESR dla badanych związków szeregu  $Gd_{1-x}Y_xPdSn$ .

1-x	c	$b[Oe/K]$	g
1	0.333	$1.7 \pm 0.3$	$1.94 \pm 0.005$
0.8	0.266	$2.4 \pm 0.3$	$1.96 \pm 0.005$
0.5	0.166	$3.2 \pm 0.5$	$1.95 \pm 0.005$
„0.3”	0.1	$4.0 \pm 0.8$	$1.96 \pm 0.02$
„0.2”	0.066	$4.9 \pm 0.6$	$1.95 \pm 0.02$

Zachowanie się parametrów ESR w zależności od koncentracji gadolinu świadczy o otwieraniu się „wąskiego gardła” w tych związkach. Wartości nachylenia linii



rezonansowej  $b[\text{Oe/K}]$  zwiększają się kiedy koncentracja gadolinu w badanych związkach zmniejsza się. Zaobserwowali to również w swoich związkach:[42,43,44].

Niestety nie udało się otrzymać jedno-fazowych związków o małej koncentracji gadolinu więc nie można było stwierdzić, w którym momencie całkowicie otworzy się „wąskie gardło”. Również z tego powodu nie było możliwe wykonanie bardziej szczegółowych obliczeń na podstawie pomiarów ESR, tak jak to przedstawiono dla szeregu  $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$  (podpunkt 5.3 rozprawy). Z zakresu liniowego przebiegu dla  $\text{GdPdSn}$  otrzymano wartość parametru nachylenia linii rezonansowej  $b=1.75[\text{Oe/K}]$ . Może to świadczyć o silnym efekcie „wąskiego gardła” dla tego związku, tak jak to miało miejsce dla  $\text{GdNiSn}$ , którego  $b$  wyniosło 1.5  $[\text{Oe/K}]$ . Można zauważyć podobieństwo w wartościach parametru  $b$  dla próbek szeregu z niklem i palladem.

Dla przykładu związek o najniższej otrzymanej koncentracji gadolinu dla szeregu z palladem  $\text{Gd}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{PdSn}$  ( $b=4.9\pm0.6$ ) ma podobną wartość do związku  $\text{Gd}_{0.1}\text{Y}_{0.9}\text{NiSn}$  ( $b=5.4\pm0.5$ ), co również może świadczyć o podobnym zachowaniu się próbek obu szeregów.

Pomimo braku możliwości otrzymania próbek o niskich koncentracjach gadolinu dla badanych związków szeregu  $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{PdSn}$  próbowano oszacować iloczyn  $\eta(E_F)J_{Se}$  i obliczyć parametr „wąskiego gardła”  $A$ , tak jak to miało miejsce dla szeregu  $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ . Korzystając ze wzoru (42) na wartość  $b(c)$  wyznaczono wartości parametru  $A$ , a jako nachylenie Korringi przyjęto wartość nachylenia linii rezonansowej otrzymaną dla układu, w którym „wąskie gardło” jest całkowicie otwarte  $b_k=8[\text{Oe/K}]$  oszacowaną w podrozdziale 5.3 rozprawy dla szeregu z niklem, gdyż można założyć, że tendencja zachowania się parametrów dla szeregu z palladem będzie podobna i „wąskie gardło” prawdopodobnie otworzyło by się poniżej 10% zawartości gadolinu w próbce. Dodatkowo próbowano oszacować przesunięcie czynnika  $g$  i iloczyn gęstości stanów na poziomie Fermiego i całki wymiany  $\eta(E_F)J_{Se}$  korzystając m.in. ze wzoru (45) na graniczny przypadek bez „wąskiego gardła”:  $\Delta g = g_e[\eta(E_F)J_{Se}]$ . Wyniki przedstawiono w tabeli 8.

**Tab.8** Parametr „wąskiego gardła” dla próbek szeregu  $Gd_{1-x}Y_xPdSn$ .

$1-x$	$c$	$A$
1	0.333	0.27
0.8	0.266	0.43
0.5	0.166	0.66
„0.3”	0.1	1
„0.2”	0.066	1.58

Czynnik przesunięcia Yosidy ( $\Delta g$ ) jest niewielki i dodatni, co określa znak całki wymiany  $J_{Se}$  jako dodatni. Obliczony parametr „wąskiego gardła” dla związków  $GdPdSn$ ;  $Gd_{0.8}Y_{0.2}PdSn$  i  $Gd_{0.5}Y_{0.5}PdSn$  jest mniejszy od 1, a parametr nachylenia linii rezonansowej  $b[Oe/K]$  rośnie wraz ze spadkiem koncentracji gadolinu w związku (tab.7). Podobną zależność możemy obserwować dla próbek szeregu  $Gd_{1-x}Y_xNiSn$  (tab.4). Parametr „wąskiego gardła”  $A$  dla próbki  $GdPdSn$  jest porównywalny do wartości dla związku  $GdNiSn$  (0.23). Te, dwie próbki wykazują silny efekt „wąskiego gardła”, o czym była mowa już wcześniej.

Dla związków szeregu z palladem nie można dokładnie określić momentu otwarcia „wąskiego gardła”, tak jak to było dla szeregu z niklem. Także oszacowanie wartości iloczynu gęstości stanów na poziomie Fermiego i całki wymiany  $\eta(E_F)J_{Se}$  może być jedynie „poglądowe”, gdyż ilościowa analiza wyników ESR (w sensie wyznaczenia  $\eta(E_F)J_{Se}$ ) jest możliwa wtedy, gdy są dostępne dane dla związków, w których występuje efekt „wąskiego gardła” oraz dla związków, w których jest on stopniowo osłabiany aż do jego całkowitego usunięcia. Dla tych związków można było jedynie oszacować rząd wielkości tego iloczynu na  $10^{-2}$ . Oszacowany rząd wielkości iloczynu  $\eta(E_F)J_{Se}$  jest taki jak dla próbek szeregu  $Gd_{1-x}Y_xNiSn$ , co byłoby zgodne z oczekiwaniami.

## 5.6 Podsumowanie i dyskusja uzyskanych wyników eksperymentalnych dla szeregów $Gd_{1-x}Y_xNiSn$ i $Gd_{1-x}Y_xPdSn$

Badane związki szeregów  $Gd_{1-x}Y_xNiSn$  i  $Gd_{1-x}Y_xPdSn$  krystalizowały w strukturze typu  $TiNiSi$  o grupie przestrzennej  $Pnma$ . Dla badanych próbek  $Gd_{1-x}Y_xNiSn$  nie obserwowano znacznych zmian parametrów sieci  $b$  i  $c$  wraz ze zmianą koncentracji  $Gd$ . Niewielki wzrost odnotowano jedynie w przypadku parametru sieci  $a$ . Dla próbek z palladem obserwowano pewne zmniejszanie się objętości komórki elementarnej gdy obniżano zawartość gadolinu w badanych związkach. W związkach o koncentracji gadolinu:  $(1-x)=0.2$  i  $0.3$  szeregu  $Gd_{1-x}Y_xPdSn$  zaobserwowano niewielką dodatkową niemagnetyczną fazę pochodzącą od związków  $Pd_2Sn$  i  $Sn_{10}Y_{11}$  (2% i 3%). Ta mała ilość dodatkowej fazy nie wpłynęła znacząco na własności magnetyczne badanego szeregu. Wyznaczone z pomiarów magnetycznych wartości  $T_N$ ,  $\theta_p$  i  $\mu_{eff}$  dla związków o koncentracjach:  $(1-x)=1; 0.8$  i  $0.5$  szeregu  $Gd_{1-x}Y_xPdSn$  malały wraz ze zmniejszaniem koncentracji gadolinu w związkach, a temperaturowe zależności podatności oraz izotermi miały typowe antyferromagnetyczne przebiegi. Nie udało się uzyskać jednofazowej próbki  $YPdSn$  i próbek o koncentracjach:  $(1-x) < 0.1$  dla szeregu  $Gd_{1-x}Y_xPdSn$ , co uniemożliwiło uzyskanie bardziej rozcieńczonych związków szeregu z palladem, tak jak to miało miejsce dla szeregu z niklem.

Badania przeprowadzone metodą elektronowego rezonansu spinowego (ESR) dla szeregów z  $Ni$  i  $Pd$  wykazały, że  $GdNiSn$  i  $GdPdSn$  wykazały silny efekt „wąskiego gardła”, które było stopniowo otwierane przez podstawianie  $Y$  w miejsce  $Gd$  do kolejnych związków. „Wąskie gardło” zostało otworzone całkowicie kiedy w próbce pozostał:  $(1-x)=0.01$   $Gd$ , dla związków szeregu  $Gd_{1-x}Y_xNiSn$ . Można zauważyć, że podstawienie niklu  $3d$  palladem  $4d$  w związkach  $1:1:1$  typu  $GdTSn$  utrzymuje silny efekt „wąskiego gardła”, co znaczy, że układ spinów  $Gd$  jest silnie sprzężony z układem  $CE$ . Dla związków szeregu  $Gd_{1-x}Y_xNiSn$  udało się przeprowadzić ilościową analizę ESR i oszacować iloczyn  $\eta(E_F)J_{Se}$ . Było to możliwe, gdyż dla próbek tego szeregu udało się otrzymać próbki o niskich koncentracjach gadolinu  $(1-x)<0.1$ , tym samym można było wychwycić moment całkowitego otwarcia „wąskiego gardła”.

Dla szeregu  $Gd_{1-x}Y_xPdSn$  nie można było dokładnie określić tego, gdyż nie udało się otrzymać związków z palladem o koncentracjach mniejszych niż  $(1-x) = 0.1$ . Ze względu na bardzo małą wartość parametru  $b$  dla związku  $GdPdSn$  (1.75 [Oe/K]), zbliżoną do wartości dla związku  $GdNiSn$  (1.5 [Oe/K]) można wnioskować o silnym

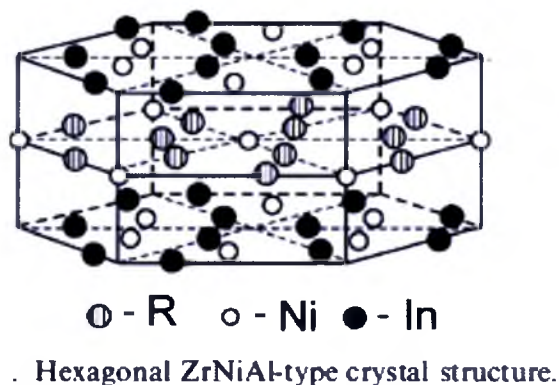
efekcie „wąskiego gardła” dla obydwu tych próbek. Z braku możliwości dokładnego określenia momentu otwarcia „wąskiego gardła” dla próbek z palladem udało się jedynie oszacować rząd wielkości iloczynu  $\eta(E_F)J_{Se}$  na  $10^{-2}$ . Rząd wielkości jest taki jak dla związków z niklem. Dla próbek z palladem oszacowano również parametr „wąskiego gardła”  $A$  oraz przesunięcie czynnika  $g$  ( $\Delta g$ ).



### Charakterystyka związków $Gd_{1-x}Y_xTM$ ( $T=Ni,Pd$ ; $M=In$ )

#### 6.1 Struktura krystaliczna związków szeregów $Gd_{1-x}Y_xTM$ ( $T=Ni,Pd$ ; $M=In$ )

Badania struktury związków szeregów  $Gd_{1-x}Y_xTIn$  ( $T=Ni,Pd$ ) wykonano metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Analiza uzyskanych dyfraktogramów dla szeregów z Ni i Pd wykazała, że wszystkie badane związki krystalizowały w strukturze heksagonalnej ZrNiAl (grupa przestrzenna P62m). Parametry sieci dla badanych związków szeregu wyznaczono korzystając z programu Chekcell, a strukturę krystaliczną typu ZrNiAl, w której krystalizowały związki szeregów  $Gd_{1-x}Y_xTM$  ( $T=Ni,Pd$ ;  $M=In$ ) przedstawiono na rysunku 6.1.



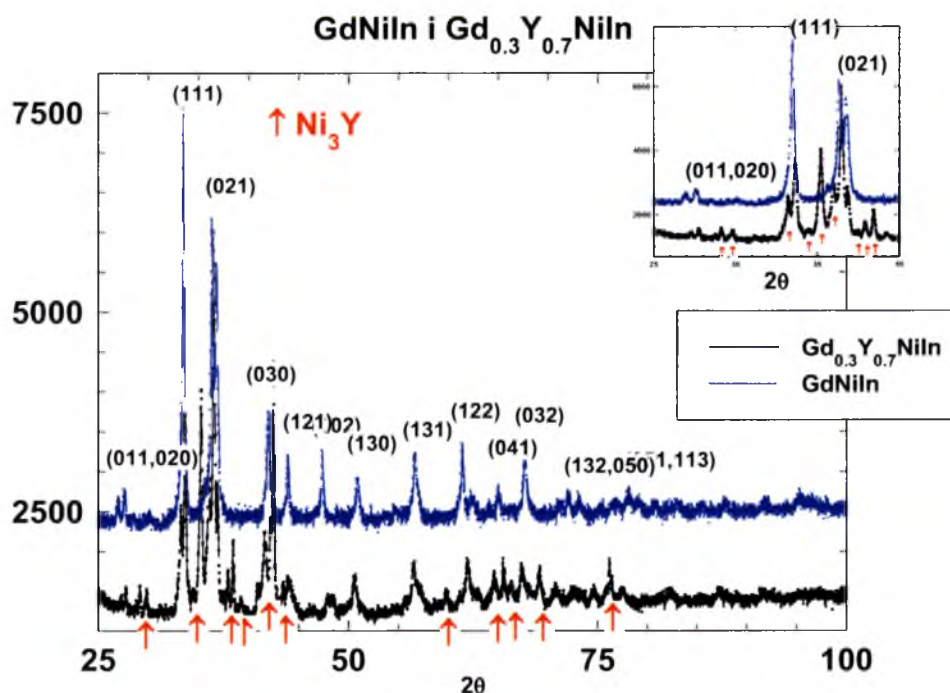
**Rys.6.1** Struktura krystaliczna ZrNiAl [17].



Związki z niklem i itrem o koncentracjach gadolinu:  $1-x=0.8;0.5;0.3;0.2;0.1$  oraz GdNiIn otrzymano w piecu łukowym w atmosferze argonu. GdNiIn. Wszystkie związki otrzymano z czystych pierwiastków wyjściowych. Mimo wielokrotnych prób (wyrzewanie m.in. w temperaturze  $600^{\circ}C$  przez 336h) nie udało się otrzymać jednofazowego związku z itrem .

Na dyfraktogramach związków o koncentracji gadolinu:  $(1-x) = 0.1; 0.2; 0.3$  i  $0.5$  pojawiły się dodatkowe linie dyfrakcyjne, które nie zniknęły pomimo wielokrotnych i długich w czasie prób wygrzewania (m.in. w temperaturze  $700^{\circ}\text{C}$  przez 168h). Linie te pochodzą głównie od związku  $\text{Ni}_3\text{Y}$  o strukturze romboedrycznej (R3m) ( $a=4.977 \text{ \AA}$ ;  $c=2.444 \text{ \AA}$ ) [45]. Jest to jeden z ciekawszych związków pod względem własności magnetycznych i badań struktury elektronowej. Związek  $\text{Ni}_3\text{Y}$  jest ferromagnetykiem z temperaturą  $T_c=30\text{K}$  [55]. Własności magnetyczne  $\text{YNi}_3$  łączą się ściśle z jego strukturą pasmową. Magnetyzm Ni w  $\text{YNi}_3$  pochodzi od wzrostu gęstości stanów przy poziomie Fermiego. Tworzenie się związków Y - Ni prowadzi do połączenia wąskiego pasma  $3d$  Ni z szerszym pasmem  $4d$  Y [55]. Dla koncentracji gadolinu:  $(1-x)=0.3\div 0.1$  linie pochodzące od  $\text{Ni}_3\text{Y}$  były bardzo silne, co świadczy o dużej zawartości  $\text{Ni}_3\text{Y}$  w próbce. Na podstawie względnych natężeń najsilniejszych linii dyfrakcyjnych dla fazy oczekiwanej i  $\text{Ni}_3\text{Y}$  oszacowano, że zawartość ta wynosi około 30%.

Na dyfraktogramach wykonanych dla związków o zawartości Gd 0.5 i 0.8 znaleziono słabe linie pochodzące od  $\text{Ni}_3\text{Y}$  (jego zawartość oszacowano na około 2%). Uznano, że te dwa ostatnie związki oraz  $\text{GdNiIn}$  są raczej jednofazowymi związkami i poddano je dalszym badaniom na magnetometrze SQUID i spektrometrze ESR. Na rysunku 6.2 pokazano dyfraktogram dla związku  $\text{GdNiIn}$  i  $\text{Gd}_{0.3}\text{Y}_{0.7}\text{NiIn}$ , a strzałkami zaznaczono linie dyfrakcyjne pochodzące od  $\text{Ni}_3\text{Y}$ .



**Rys.6.2** Dyfraktogram dla związku GdNiIn i Gd<sub>0.3</sub>Y<sub>0.7</sub>NiIn wraz z zaznaczonymi wskaźnikami płaszczyzn (*hkl*). W prawym górnym rogu pokazano dyfraktogramy dla obu związków w zakresie  $2\theta = 25 \div 40$ .

Wyznaczone parametry komórki elementarnej dla związków Gd<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>NiIn zestawiono w tabeli 9. Obok parametrów eksperymentalnych otrzymanych podczas opisanych powyżej badań, dla porównania, dla związku GdNiIn podano dane literaturowe [m.in.17].

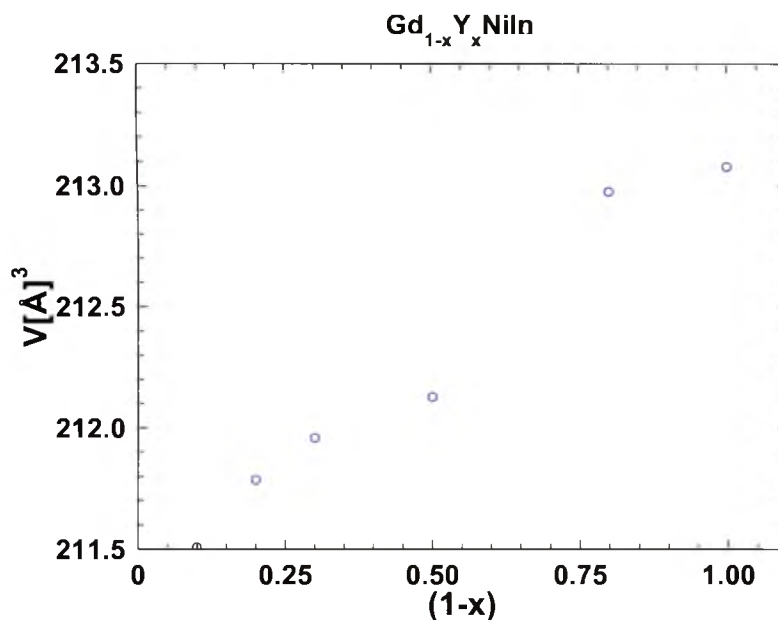
**Tab.9** Parametry sieciowe dla Gd<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>NiIn

1-x	a [Å] ±Δ	c [Å] ±Δ	V[Å] <sup>3</sup>	literatura
GdNiIn	7.452±0,004	3.837±0,009	213.077	a=7.452 c=3.837
0.8	7.457±0,001	3.831±0,002	212.974	
0.5	7.447±0,006	3.825±0,010	212.126	
0.3 (*)	7.446±0,006	3.823±0,002	211.958	
0.2 (*)	7.442±0,006	3.824±0,005	211.785	
0.1 (*)	7.440±0,006	3.821±0,004	211.506	

W tabeli 9 symbolem (\*) oznaczono próbki o dużej, bo ok.30% zawartości Ni<sub>3</sub>Y. Ze względu na słaby ferromagnetyzm dodatkowej fazy próbki o koncentracjach gadolinu: (1-x) = 0.1;0.2 i 0.3 wykluczono z pomiarów magnetycznych na SQUID i metodą ESR.



Parametry komórki elementarnej dla szeregu  $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiIn}$  nieznacznie malały wraz ze zmianą koncentracji Gd (0.94 Å) w związku. Dla próbek można było również zauważyć zmniejszanie się objętości komórki elementarnej wraz ze spadkiem zawartości gadolinu, co przedstawiono na rysunku numer 6.3.



**Rys.6.3** Zależność objętości komórki elementarnej od koncentracji gadolinu dla  $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiIn}$ .

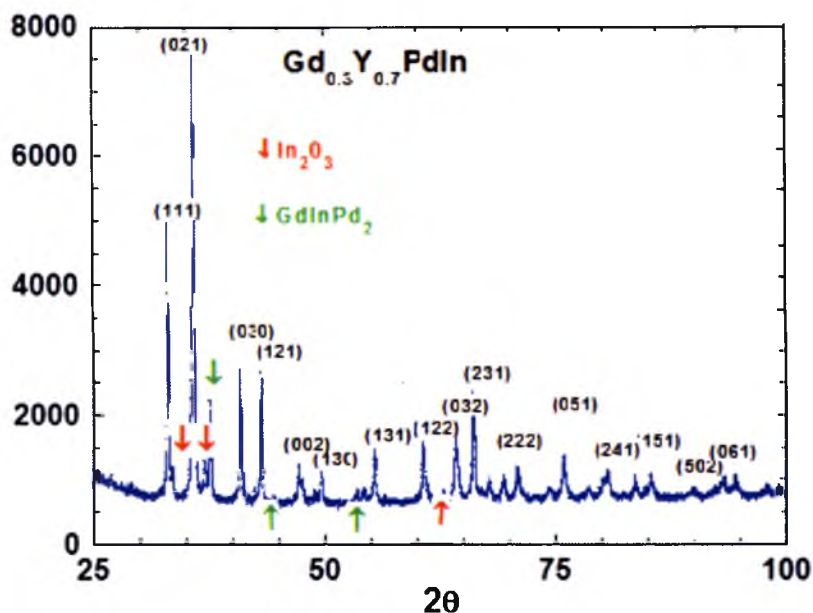
Można zauważyć, że w ramach szeregu z Ni i In stałe sieci nie zmieniają się znacznie, natomiast objętość komórki elementarnej maleje wraz ze spadkiem koncentracji gadolinu w badanych związkach.

### $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{PdIn}$

Kolejny szereg związków, tym razem z Pd o koncentracjach gadolinu:  $(1-x) = 0.8; 0.5; 0.3; 0.1$  i  $\text{GdPdIn}$  badano również rentgenograficznie. W celu uzyskania jednofazowych próbek wygrzewano je w temperaturze 600°C przez okres 168 h, jednakże to wygrzewanie nie wyeliminowało dodatkowych linii dyfrakcyjnych, najsilniejszych dla próbek o koncentracji  $(1-x)=0.1$  i 0.3. Pomimo wielu prób nie udało się utworzyć związku  $\text{YPdIn}$  (m.in. próby wygrzewania w temperaturze 600°C przez 336h). Wielokrotne próby wygrzewania dla związków o koncentracjach gadolinu:  $(1-x)=0.1$  i 0.3 nie dały w rezultacie próbek jednofazowych. Na dyfraktogramach zaobserwowano pojawienie się dodatkowych linii, które udało się zidentyfikować jako

związki:  $\text{In}_2\text{O}_3$  o strukturze romboedrycznej (R-3c) ( $a=5.487$  [Å];  $b=14.510$  [Å]) oraz związek  $\text{GdInPd}_2$  mający strukturę regularną (Fm3m) ( $a=6.785$  [Å]) [2,47,48]. W próbkach  $\text{Gd}_{0.1}\text{Y}_{0.9}\text{PdIn}$  oraz  $\text{Gd}_{0.3}\text{Y}_{0.7}\text{PdIn}$  ilości  $\text{In}_2\text{O}_3$  i  $\text{GdInPd}_2$  oszacowano odpowiednio na około 43% i 72%. Wyższe koncentracje gadolinu  $\text{Gd}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{PdIn}$  i  $\text{Gd}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{PdIn}$  wykazały niewielki procent dodatkowych linii (ok. 2 %) pochodzących od innych faz.

Na rysunku 6.4 przedstawiono związek o koncentracji gadolinu:  $(1-x) = 0.3$ , dla którego dodatkowe linie dyfrakcyjne od  $\text{In}_2\text{O}_3$  i  $\text{GdInPd}_2$  są najsilniejsze.



**Rys.6.4** Dyfraktogram dla związku  $\text{Gd}_{0.3}\text{Y}_{0.7}\text{PdIn}$  wraz z zaznaczonymi wskaźnikami płaszczyzn ( $hkl$ ).

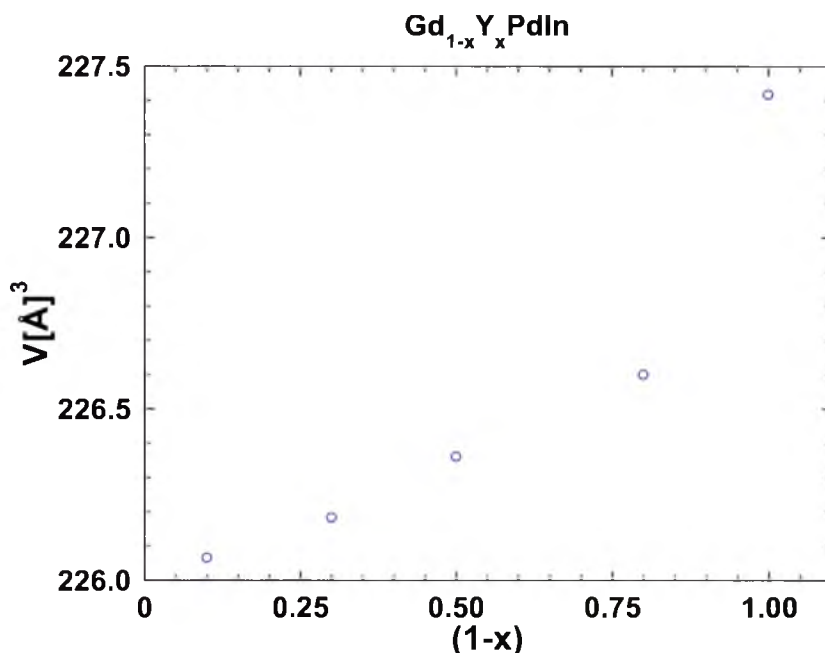
Wyznaczone parametry sieci dla związków szeregu  $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{PdIn}$  zestawiono w tabeli 10. Obok wartości obliczonych w tabeli umieszczono także parametry sieci otrzymane dla  $\text{GdPdIn}$  przez [18].

**Tab.10** Stałe sieci dla  $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{PdIn}$

$1-x$	$a$ [Å] $\pm\Delta$	$c$ [Å] $\pm\Delta$	$V[\text{Å}]^3$	literatura
GdPdIn	$7.649\pm0,001$	$3.887\pm0,002$	227.417	$a=7.643$ $b=3.884$
0.8	$7.650\pm0,006$	$3.872\pm0,002$	226.599	
0.5	$7.643\pm0,002$	$3.875\pm0,001$	226.360	
0.3 (*)	$7.641\pm0,001$	$3.874\pm0,001$	226.183	
0.1 (*)	$7.640\pm0,001$	$3.873\pm0,001$	226.065	

Symbolem (\*) oznaczono związki o dużym (powyżej 40%) natężeniu dodatkowych linii dyfrakcyjnych pochodzących od związków  $\text{GdInPd}_2$  i  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Ze względu na swój magnetyczny charakter nie były one brane pod uwagę w dalszych analizach własności magnetycznych.

Dla próbek szeregu  $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{PdIn}$  wraz ze zmniejszaniem się koncentracji gadolinu malała objętość komórki elementarnej (tab.10 i rysunek 6.5).



**Rys.6.5** Zależność objętości komórki elementarnej od koncentracji gadolinu w związku dla  $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{PdIn}$ .

Zarówno dla szeregu z Ni jak i szeregu z Pd domieszkowanie wyjściowych związków z itrem (0.93 Å) związkami z Gd (0.94Å) powodowało, że parametry sieci  $a$  i  $c$  nieznacznie malały. Błędy dla nich są niewielkie, więc zawierają się w granicach oznaczeń.

Własności magnetyczne wybranych związków szeregów  $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiIn}$  i  $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{PdIn}$  zbadano za pomocą magnetometru SQUID. Dla próbek przeprowadzono pomiary stałego i zmiennopole AC i DC oraz wyznaczono: moment efektywny  $\mu_{\text{eff}}$  [ $\mu_B$ ]; temperaturę przejścia magnetycznego  $T_c$  [K] oraz odwrotność podatności magnetycznej  $\chi^{-1}$  [ $\text{emu/mol}$ ] $^{-1}$ . Dodatkowo dla szeregów wyznaczono zależność namagnesowania  $M$  [ $\mu_B/\text{Gd}$ ] względem pola magnetycznego  $H$  [Oe] na podstawie, którego wyznaczono krzywe Arrota.

W ramach szeregu  $Gd_{1-x}Y_xNiIn$  przeanalizowano próbki o koncentracji gadolinu:  $(1-x) = 1.0; 0.8$  i  $0.5$ . Mniejsze koncentracje gadolinu pominięto w pomiarach własności magnetycznych ze względu na ferromagnetyczny charakter dodatkowej fazy. Dla związków szeregu  $Gd_{1-x}Y_xPdIn$  nie przebadano związków o koncentracji gadolinu:  $(1-x) = 0.1$  i  $0.3$  z racji wystąpienia w nich dużej zawartości dodatkowej fazy magnetycznej, którą zidentyfikowano jako  $In_2O_3$  i  $GdInPd_2$ .

Dla wybranych próbek badanych szeregów oprócz pomiarów na magnetometrze SQUID wykonano również pomiary metodą elektronowego rezonansu spinowego (ESR) w celu wyznaczenia parametrów ESR, takich jak : nachylenie linii rezonansowej  $b[Oe/K]$  i czynnik  $g$  oraz sprawdzenia efektu „wąskiego gardła” i jego charakteru w badanych związkach. Wyniki własności magnetycznych dla szeregów  $Gd_{1-x}Y_xNiIn$  i  $Gd_{1-x}Y_xPdIn$  opisano w podpunktach 6.2 i 6.3.

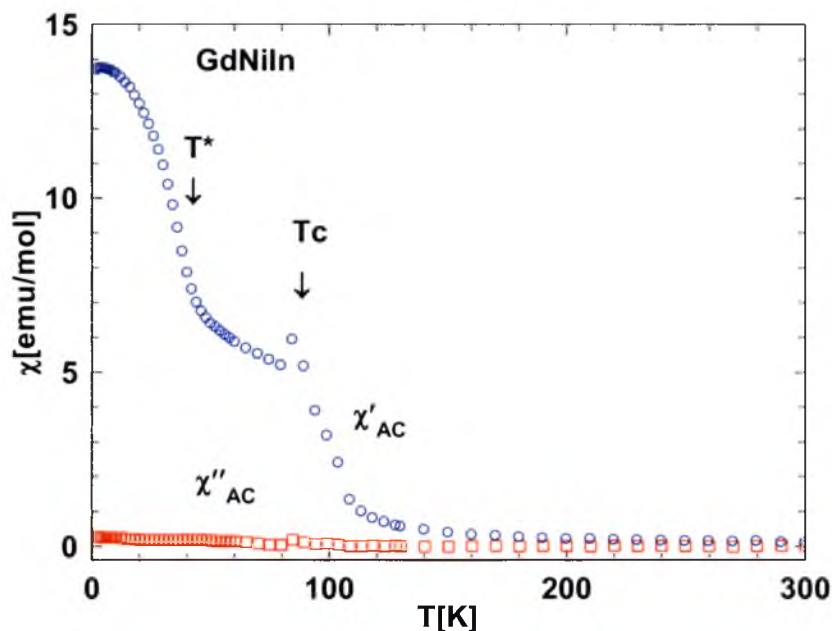
## 6.2 Analiza własności magnetycznych związków szeregu $Gd_{1-x}Y_xNiIn$

Dla związków szeregu  $Gd_{1-x}Y_xNiIn$  o koncentracjach gadolinu:  $(1-x) = 1.0; 0.8; 0.5$  przeprowadzono pomiary podatności magnetycznej na magnetometrze SQUID. Temperaturowe zależności odwrotności podatności dopasowano liniowo zgodnie z prawem Curie-Weissa:  $\frac{1}{\chi(T)} = \frac{1}{C/(T - \Theta_p)}$ , gdzie  $\Theta_p$  jest paramagnetyczną temperaturą

Curie,  $C$  stałą Curie, a dopasowanie do danych doświadczalnych dało wartości parametrów  $\Theta_p$  i  $C$ . Dla wszystkich badanych związków przeprowadzono również pomiar namagnesowania  $M$  w zależności od pola magnetycznego  $H[Oe]$ . Na podstawie uzyskanych wyników wykreślono krzywe Arrota dla temperatur zbliżonych do temperatur przejść magnetycznych.

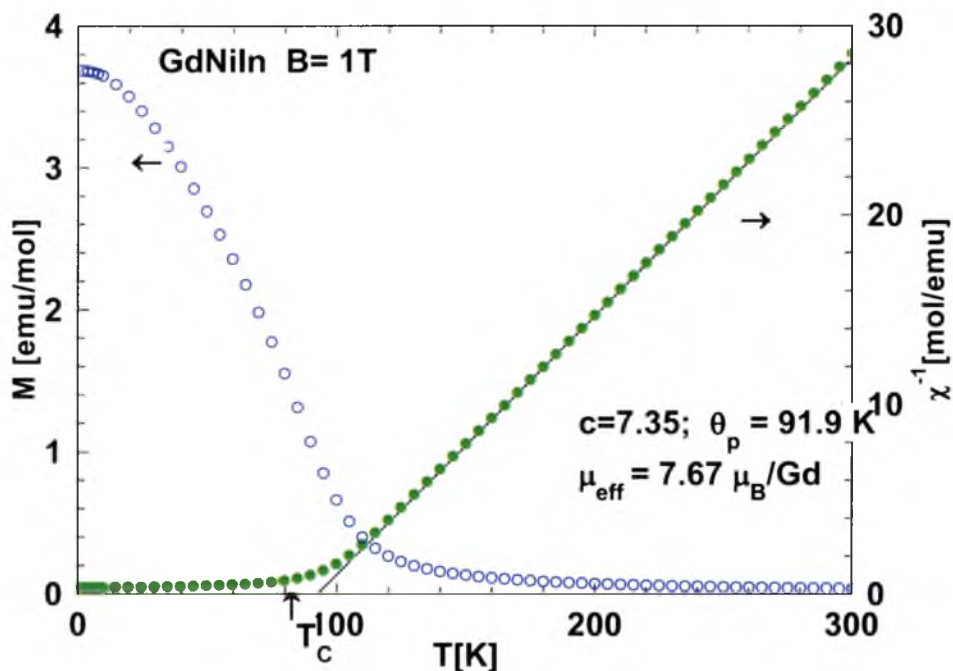
### GdNiIn

Na rysunkach 6.6 i 6.7 przedstawiono zależności temperaturowe podatności zmierzone metodą stało- i zmiennie-polową AC oraz DC.



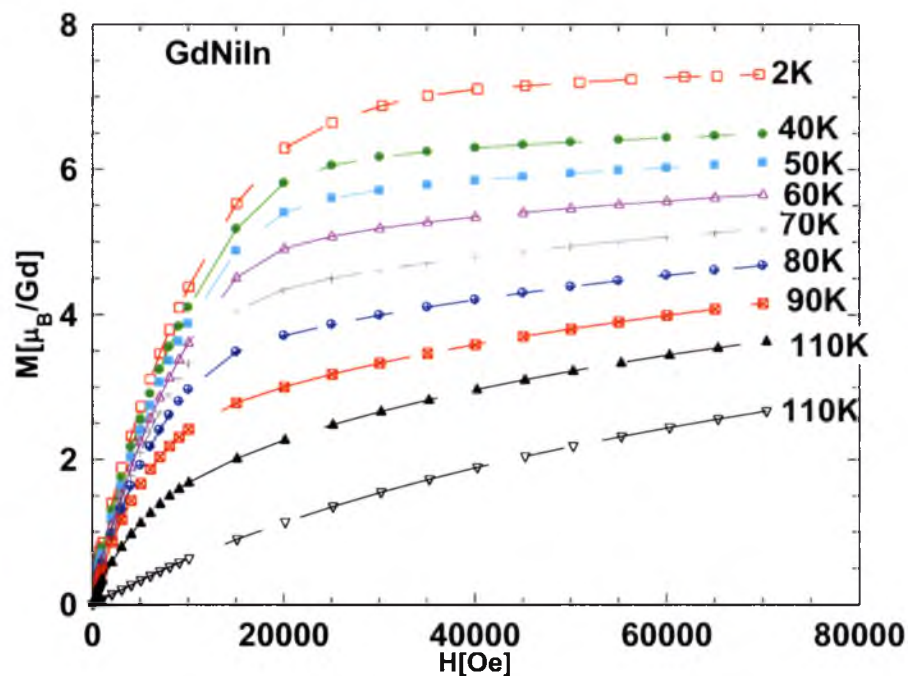
**Rys.6.6** Zależność temperaturowa podatności magnetycznej AC dla związku GdNiIn.

Strzałką zaznaczono temperaturę przejścia magnetycznego  $T_c$  wyznaczona metodą różniczki zupełnej równą 90 K oraz niższą temperaturę oznaczoną  $T^*=40$ K. Poniżej  $T_c$  w przebiegu podatności AC obserwuje się nietypowy przebieg z charakterystyczną temperaturą  $T^*$ . W celu wyznaczenia momentu efektywnego dla próbki GdNiIn z zależności odwrotności podatności względem temperatury  $T$  [K] przeprowadzono pomiar w polu o indukcji  $B$  równej 1T. Wyniki zależności namagnesowania względem temperatury  $M(T)$  wraz z zaznaczoną na wykresie temperaturą  $T_c$ , którą można odczytać również z zależności  $M(T)$  oraz zależność odwrotności podatności od temperatury  $\chi^{-1}(T)$  zamieszczono na rysunku 6.7.



**Rys.6.7** Zależność namagnesowania względem temperatury i odwrotność podatności w polu magnetycznym o indukcji  $B=1\text{ T}$  dla  $\text{GdNiIn}$ .

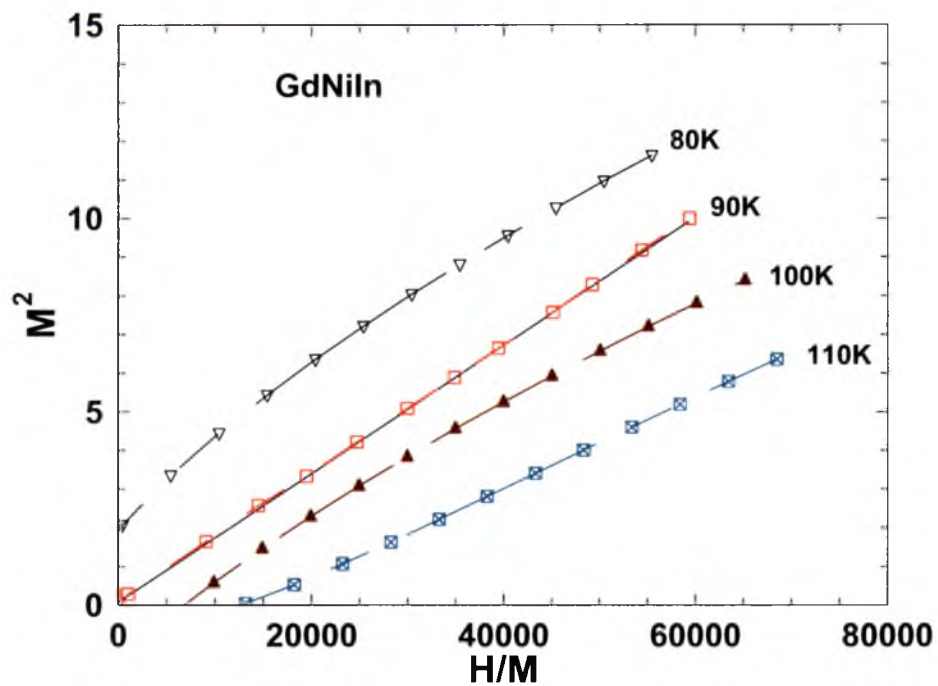
Wyznaczony moment efektywny  $\mu_{\text{eff}} 7,67 \mu_{\text{B}}/\text{Gd}$  jest nieco niższy od wartości dla swobodnego jonu  $\text{Gd}^{3+}$  ( $7,94 \mu_{\text{B}}/\text{Gd}^{3+}$ , gdzie  $J=7/2$ ). Natomiast wysoka wartość  $\theta_p$  sugeruje silny ferromagnetyzm tego związku. Dodatkowo dla  $\text{GdNiIn}$  zmierzono izotermy namagnesowania, które dla wybranych temperatur: 2K, 30K; 40K; 50K; 60K; 70K; 80K; 90K; 100K; 110K; 120K oraz 200K i 300K przedstawiono na rysunku 6.8. Cechują się one typowo ferromagnetycznym przebiegiem.



**Rys.6.8** Izotermy namagnesowania dla związku GdNiIn.

Można zauważyć, że izoterma namagnesowania w temperaturze 2K bliska jest nasycenia w okolicy 7T. Z zależności namagnesowania  $M$  w polu  $H$ [Oe] wykreślono krzywe Arrota  $M^2 (H/M)$  biorąc pod uwagę temperatury w okolicy przejścia dla badanego związku: 80K, 90K ( $T_c=90K$ ), 100K oraz 110K i umieszczono je na rysunku 6.9. Na podstawie krzywych Arrota można zauważyć, że temperatura przejścia magnetycznego dla związku GdNiIn wynosi 90K. Krzywa Arrot'a w tym punkcie przechodzi przez „0”.



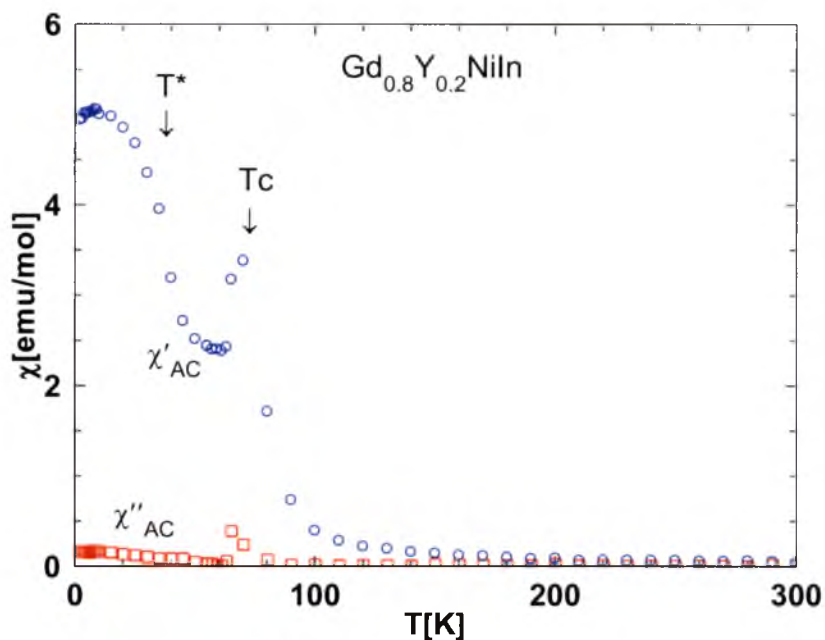


**Rys.6.9** Krzywe Arrota dla  $GdNiIn$  w zakresie temperatur: 80K,90K,100K i 110K wraz z wyraźnie zaznaczoną krzywą w 90K (czerwona z czarną linią, aby pokazać, że to przechodząca w zerze linia prosta).

### $Gd_{0.8}Y_{0.2}NiIn$

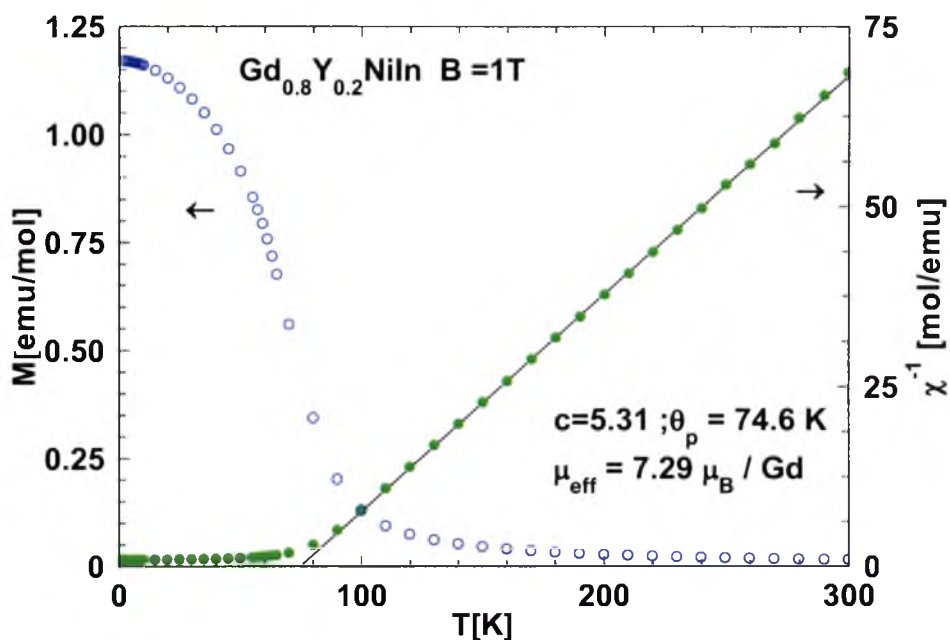
Na rysunku 6.10 przedstawiono wyniki pomiaru zależności temperaturowej podatności magnetycznej AC. Strzałką zaznaczono temperaturę przejścia magnetycznego  $T_c$  równą 70K,  $T^*$  oznaczono dodatkową temperaturę.





**Rys.6.10** Temperaturowa zależność podatności AC dla związku o koncentracji gadolinu:  $(1-x)=0.8$ .

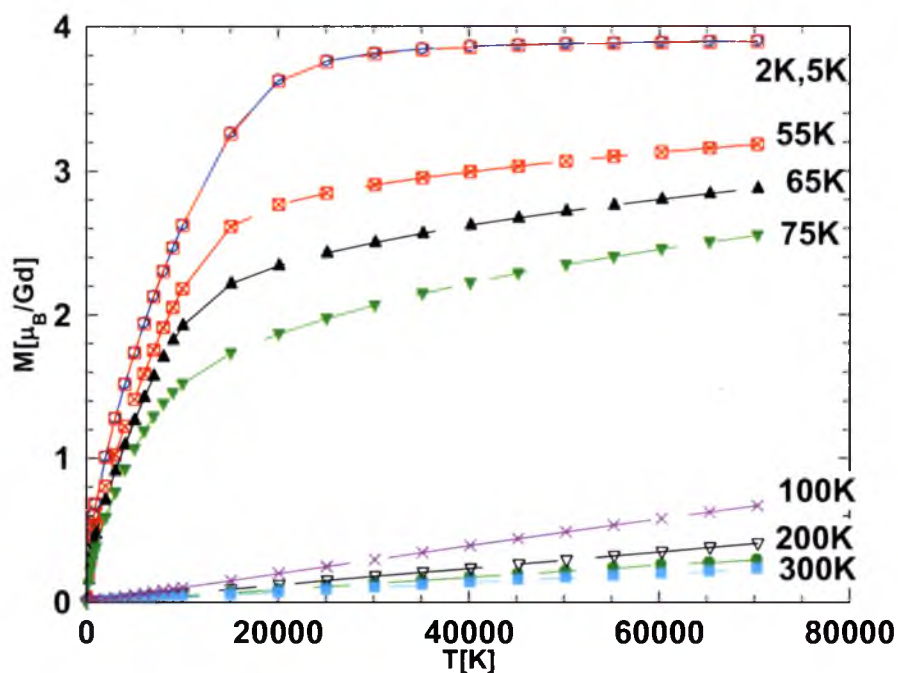
W polu magnetycznym o indukcji  $B=1\text{T}$  przeprowadzono pomiar, z którego wyznaczono moment efektywny dla badanego związku, a jego wyniki umieszczono na rysunku 6.11. Na rysunku 6.11 zaznaczono dodatkowo temperaturę przejścia  $T_c$ .



**Rys.6.11** Zależność namagnesowania względem temperatury i odwrotność podatności w polu magnetycznym o indukcji  $B=1\text{T}$  dla  $\text{Gd}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{NiIn}$ .

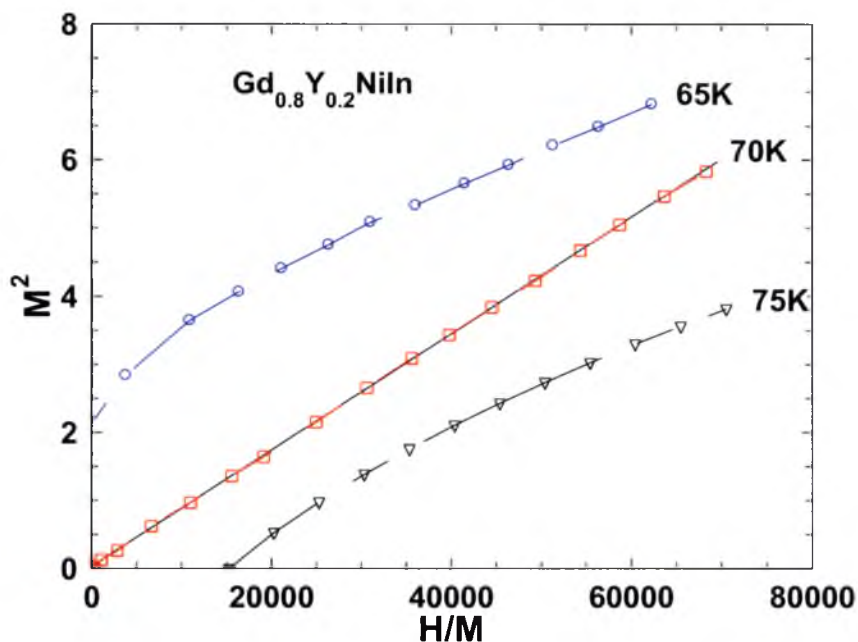
Z zależności temperaturowej odwrotności podatności wyznaczono moment efektywny przypadający na jon  $Gd^{3+}$ . Wartość ta wyniosła  $\mu_{eff} = 7.29 \mu_B / Gd$ .

Na rysunku 6.12 przedstawiono pomiary izoterm namagnesowania dla próbki o koncentracji gadolinu:  $(1-x) = 0.8$  ( $T_c = 70K$ ) w zakresie temperatur: 2K, 5K, 55K, 65K, 75K oraz 100K, 200K i 300K.



**Rys.6.12** Izotermy namagnesowania dla temperatur: 2K, 5K, 55K ; 65K i 75K oraz 100K, 200K, 300K dla  $Gd_{0.8}Y_{0.2}NiIn$ .

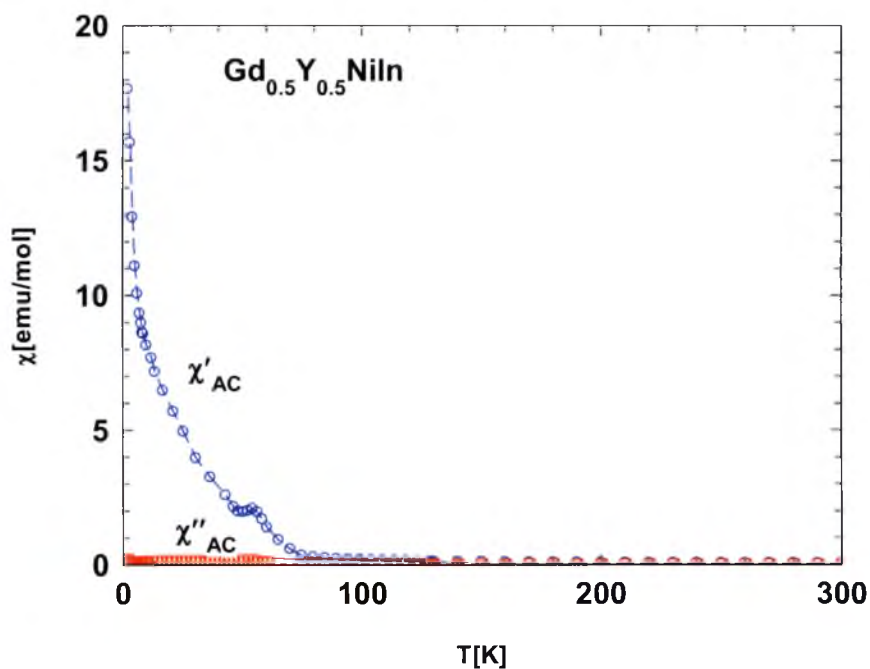
W przebiegu izoterm można zauważyć, że badana próbka zaczyna ulegać nasyceniu w polu 7 T. Rysunek 6.13 przedstawia krzywe Arrot'a dla temperatur w pobliżu przejścia magnetycznego dla związku  $Gd_{0.8}Y_{0.2}NiIn$  (70K). Zależności  $M^2(H/M)$  dla temperatur: 65K, 70K i 75 K zawarto poniżej.



**Rys.6.13** Krzywe Arrot w temperaturach: 65K, 70K oraz 75K dla  $Gd_{0.8}Y_{0.2}NiIn$  wraz z połączeniem linią prostej przechodzącej w zerze dla temperatury  $T_c = 70K$ .

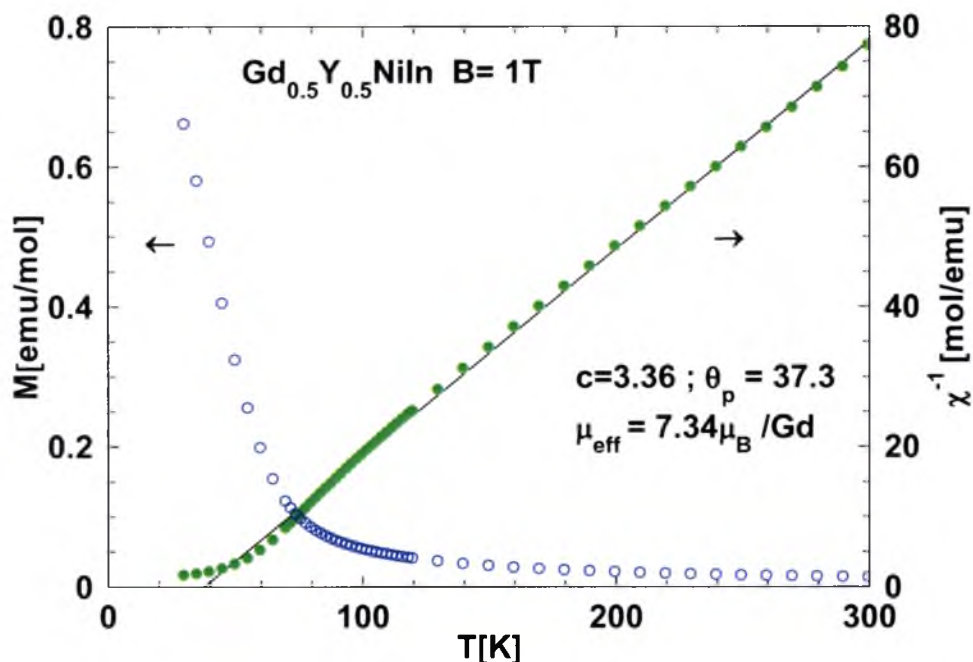
### $Gd_{0.5}Y_{0.5}NiIn$

Dla związku o koncentracji gadolinu:  $(1-x) = 0.5$  wykonano pomiary temperaturowych zależności podatności (rys.6.14) i odwrotności podatności (rys.6.14) metodą zmienną i stało-połową AC i DC. Strzałką zaznaczono temperaturę  $T_c = 55K$ .



**Rys.6.14** Temperaturowa zależność podatności AC dla związku  $Gd_{0.5}Y_{0.5}NiIn$ .

Wyniki pomiaru DC w polu magnetycznym o indukcji  $B = 1\text{ T}$ , na podstawie którego wyznaczono moment efektywny przypadający na Gd w danym związku przedstawiono na rysunku 6.15. Na rysunku zaznaczono również temperaturę  $T_c$  dla badanego związku.

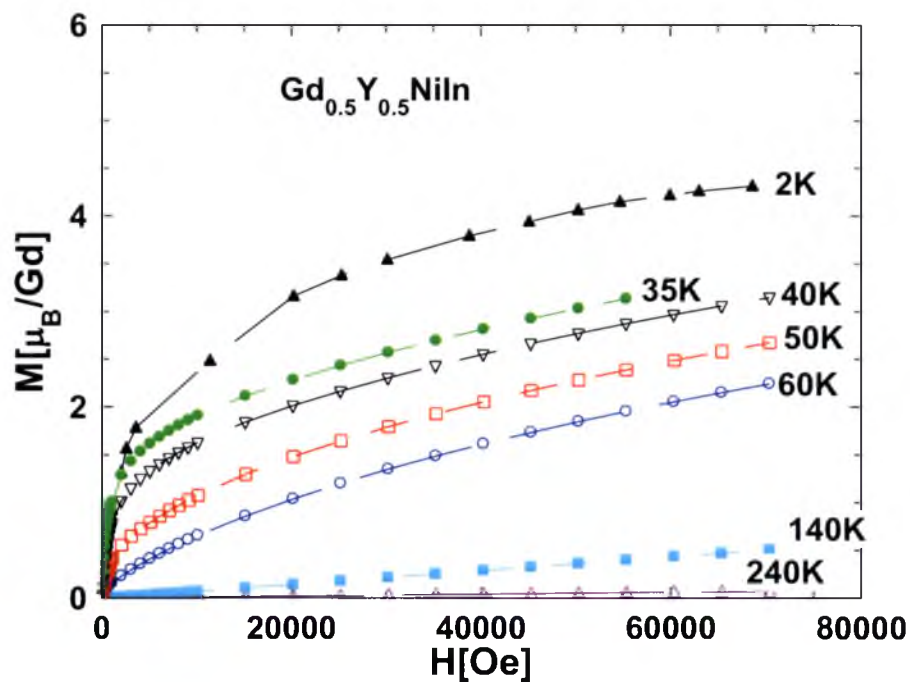


**Rys.6.15** Zależność namagnesowania względem temperatury i odwrotność podatności w polu magnetycznym o indukcji  $B = 1\text{ T}$  dla związku  $\text{Gd}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{NiIn}$ .

Wyznaczony z pomiaru moment efektywny przypadający na jon  $\text{Gd}^{3+}$  wynosi :  $\mu_{\text{eff}} = 7.34 \mu_B / \text{Gd}$ . Wartość ta różni się od wartości teoretycznej obliczonej z reguł Hunda dla swobodnego jonu  $\text{Gd}^{3+}$ , co może to być spowodowane niewielkim momentem na niklu, często bliskim zera.

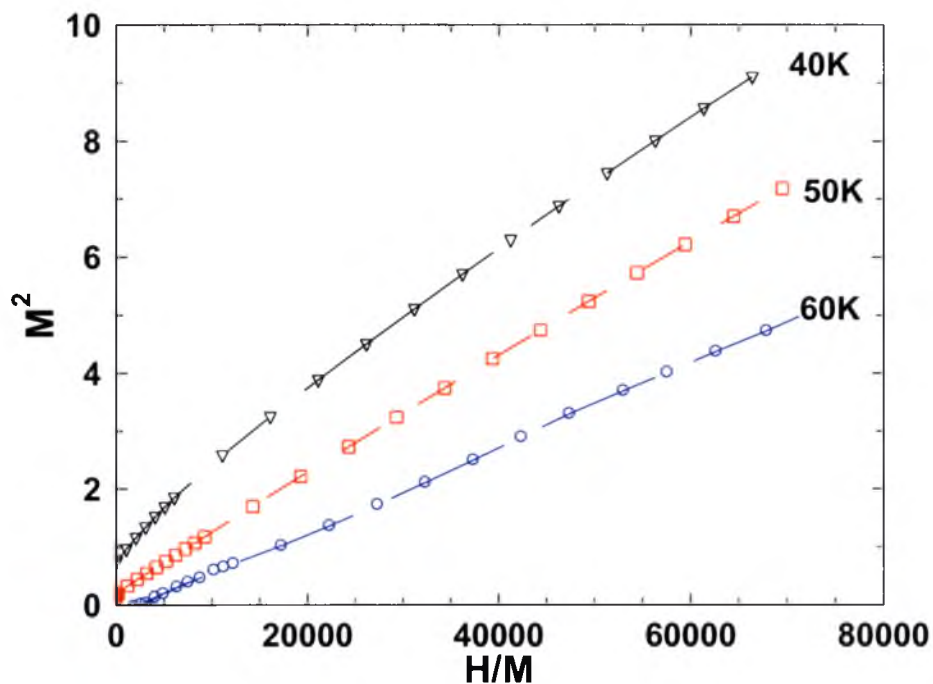
Mimo, że moment ten jest większy w przypadku, gdy ziemia rzadka jest magnetyczna (tutaj gadolin), jego obecność nie wydaje się być spowodowana momentem na R [49], a słaby ferromagnetyzm może być związany z pojawieniem się momentu magnetycznego na niklu.

Izotermy namagnesowania dla związku  $\text{Gd}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{NiIn}$  w temperaturach: 2K, 35K, 40K, 50K, 60K, 140K i 240K pokazano na rysunku 6.16.



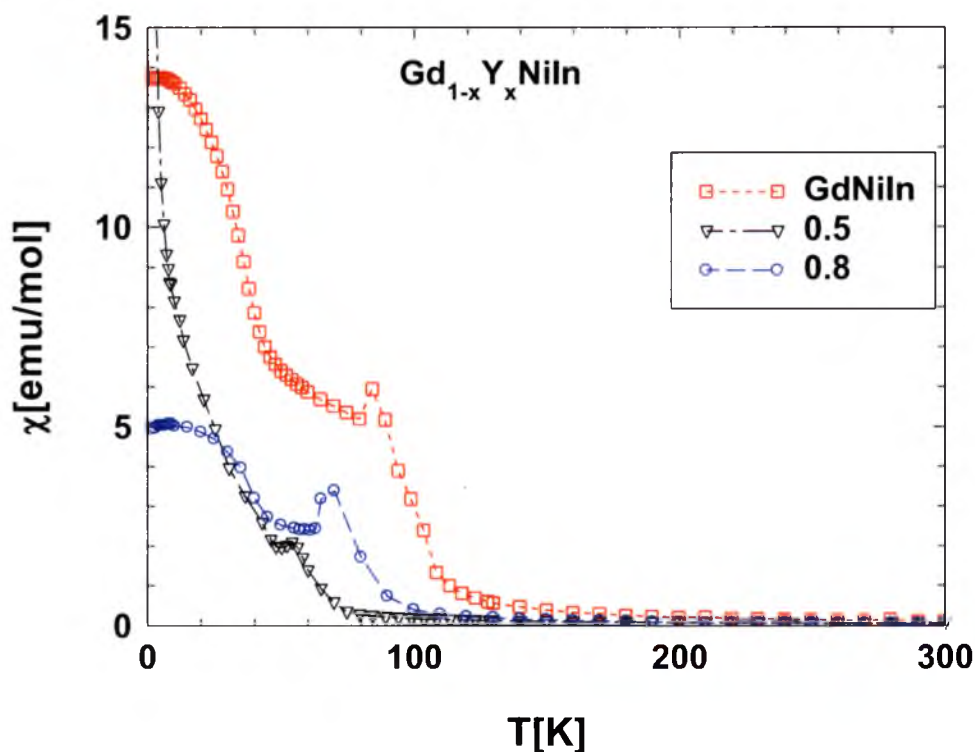
**Rys.6.16** Izotermie namagnesowania w temperaturach 2K,35K,40K,50K,60K,140K i 240K dla związku  $Gd_{0.5}Y_{0.5}NiIn$ .

Można zauważyć, że kształt izoterm jest charakterystyczny dla ferromagnetyka. Aby bardziej uwidocznąć temperaturę przejścia magnetycznego  $T_c$  dla koncentracji gadolinu:  $(1-x)=0.5$  na rysunku 6.17 zamieszczono krzywe Arrota, dla których widać, że temperatura przejścia zawiera się pomiędzy 50K a 60K.



**Rys.6.17** Krzywe Arrot dla temperatur od 40K do 60K dla związku  $Gd_{0.5}Y_{0.5}NiIn$ .

Na rysunku 6.18 przedstawiono temperaturową zależność podatności magnetycznej względem temperatury zmierzone metodą AC dla badanych związków szeregu  $Gd_{1-x}Y_xNiIn$ .



**Rys.6.18** Wykres temperaturowej zależności podatności magnetycznej dla badanych związków szeregu  $Gd_{1-x}Y_xNiIn$  o koncentracjach gadolinu:  $(1-x)=1;0.8$  i  $0.5$ .

Na podstawie pomiarów w polu magnetycznym  $B=1$  T dla związków szeregu z niklem i indem można było wyznaczyć momenty efektywne przypadające na jon Gd. Otrzymane z pomiarów parametry przedstawiono poniżej w tabeli 11.

**Tab.11** Parametry oszacowane dla  $Gd_{1-x}Y_xNiIn$  podczas pomiarów magnetycznych.

$1-x$	$T_c$ [K]	$T^*$ [K]	$\Theta$ [K]	$\mu_{eff}$ [ $\mu_B/Gd$ ] 1T
GdNiIn	90	40	91.9	7.67
0.8	70	34	74.6	7.29
0.5	55	-	37.3	7.34

Można zaobserwować, że wraz ze wzrostem koncentracji następował wzrost temperatury przejścia magnetycznego. Dla badanych próbek wartości temperatury Curie  $T_C$  oraz parametru  $\Theta_p$  są porównywalne. Dla związków o koncentracji gadolinu:  $(1-x)=1.0$  i  $0.8$  można zauważyć pojawienie się drugiej temperatury  $T^*$ . Jest to prawdopodobnie spowodowane zmianą kierunku momentów magnetycznych



w niższych temperaturach i pojawienie się dodatkowego uporządkowania [m.in.[17],[51],[64]]. Jony Gd w swojej podsieci posiadają duży i zlokalizowany moment magnetyczny. Dla szeregu z Ni możemy zauważyć wzrost temperatury przejścia magnetycznego wraz ze wzrostem koncentracji gadolinu, co może być związane ze słabnącym oddziaływaniem *RKKY*.

Wyznaczone eksperymentalnie wartości efektywnego momentu magnetycznego różnią się od wartości teoretycznej obliczonej z reguł Hunda dla swobodnego jonu  $Gd^{3+}$  ( $7,94 \mu_B$ ) ze sprzężeniem Russela-Sandersa ( $g[J(J+1)]^{1/2}$ ). Obliczony moment efektywny jest niższy od wartości teoretycznej dla czystego jonu  $Gd^{3+}$ . Może to być spowodowane niewielkim momentem na niklu, często bliskim zera.

### 6.3 Badanie własności magnetycznych związków szeregu $Gd_{1-x}Y_xPdIn$

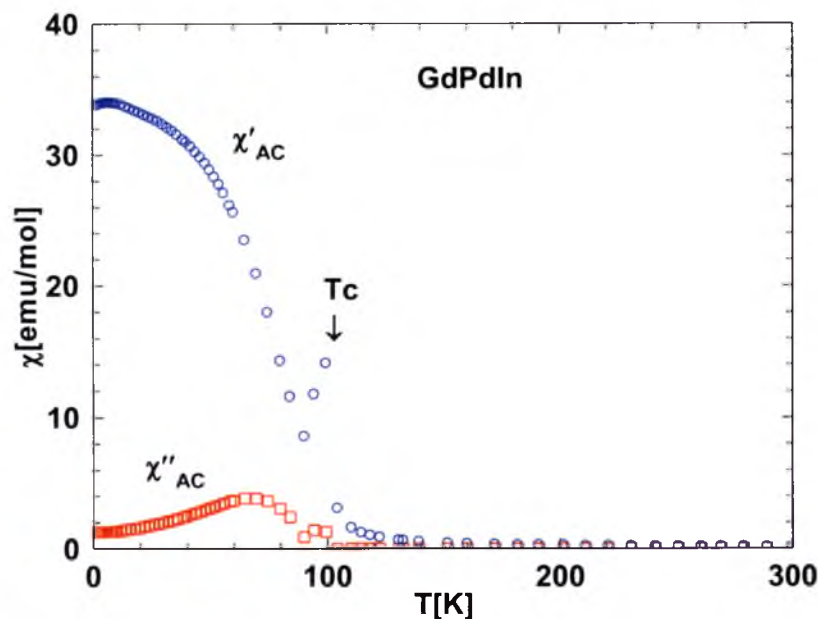
Dla związków szeregu  $Gd_{1-x}Y_xPdIn$  o koncentracjach gadolinu:  $1-x=1;0.8;0.5$  przeprowadzono pomiary podatności magnetycznej na magnetometrze SQUID.

Temperaturowe zależności odwrotności podatności dopasowano zgodnie z prawem Curie-Weissa:  $\frac{1}{\chi(T)} = \frac{1}{C/(T - \Theta_p)}$ , gdzie  $\Theta_p$  jest paramagnetyczną temperaturą Curie,  $C$  stałą Curie, a dopasowanie do danych doświadczalnych dało wartości parametrów  $\Theta_p$  i  $C$ .

Dla wszystkich badanych związków przeprowadzono również pomiar namagnesowania  $M[\mu_B/Gd]$  wraz z polem  $H[Oe]$ , na podstawie którego wykreślono krzywe Arrota w temperaturach przejść magnetycznych i ich okolicach. Wszystkie zależności przedstawiono na wykresach 6.19 do 6.30.

#### GdPdIn

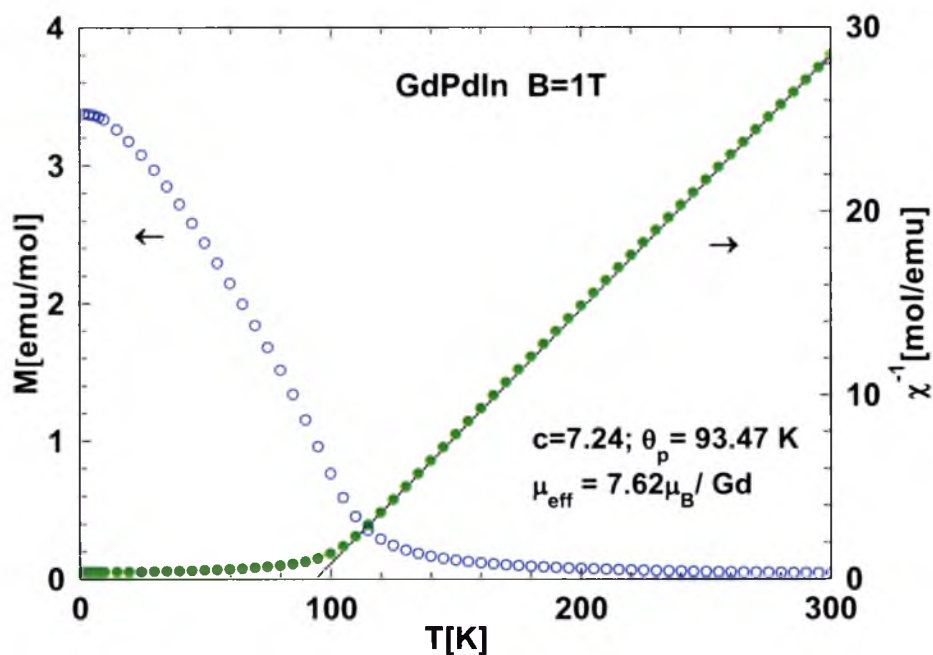
Na rysunkach 6.19 i 6.20 przedstawiono wyniki pomiarów podatności magnetycznej metodą stało- i zmiennie-polowej AC i DC. Z odwrotności temperaturowej zależności podatności magnetycznej wyznaczono moment efektywny przypadający na gadolin w związku  $\mu_{eff} [\mu_B/Gd]$ . Strzałką na wykresie 6.19 zaznaczono temperaturę uporządkowania ferromagnetycznego  $T_c = 100K$ .



**Rys.6.19** Zależność temperaturowa podatności magnetycznej AC dla GdPdIn

Wyznaczona metodą różniczki zupełnej temperatura przejścia magnetycznego  $T_c$  jest równa 100K. Jest ona niemalże zgodna z temperaturą [18].

W celu wyznaczenia momentu efektywnego dla GdPdIn przeprowadzono pomiar w polu magnetycznym o indukcji  $B=1\text{ T}$ , co zawarto na rysunku 6.20.

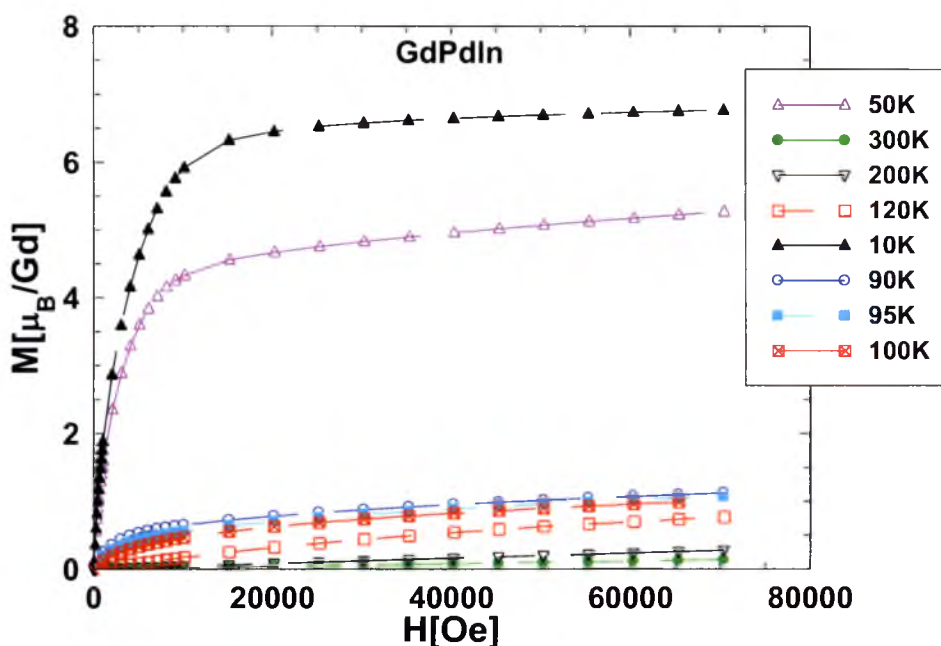


**Rys.6.20** Zależność namagnesowania względem temperatury i odwrotność podatności w polu magnetycznym o indukcji  $B=1\text{ T}$  dla GdPdIn.



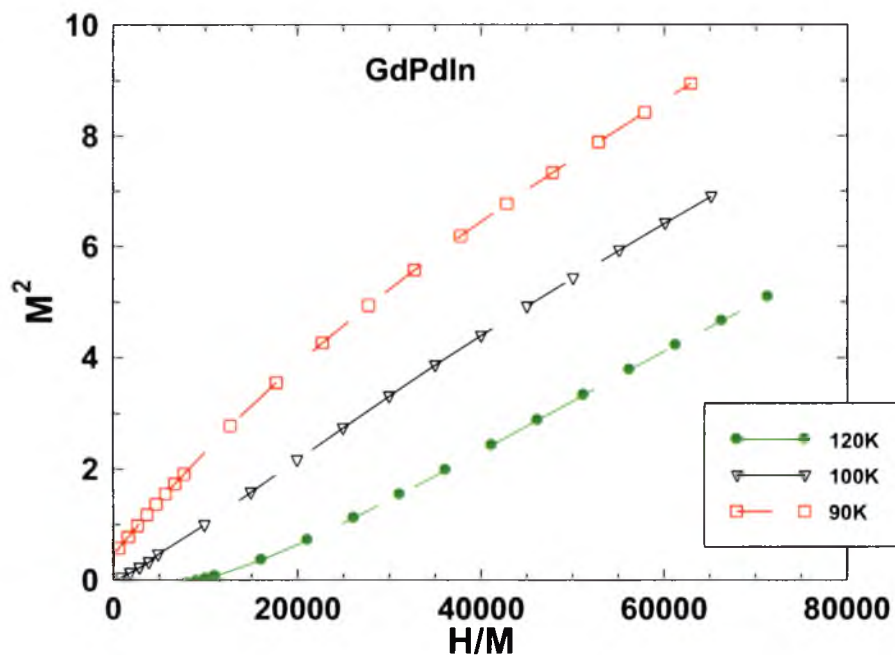
Wyznaczona wartość momentu efektywnego  $\mu_{eff}$  równa jest  $7.62\mu_B/\text{Gd}$  i różni się nieco od tej uzyskanej przez [17],[18]; gdzie otrzymano wartość  $\mu_{eff} = 7.99\mu_B/\text{Gd}$ , bliską wartości momentu efektywnego dla swobodnego jonu  $\text{Gd}^{3+}$ . Wartości parametru  $\theta_p$  również nieco się różnią ( $\theta_p = 93.47\text{K}$ . [ $\theta_p = 88.3\text{K}$ ]. Uzyskano nieco inne wartości momentu efektywnego i paramagnetycznej temperatury  $\theta_p$ , co może wynikać z różnic oprzyrządowania podczas wykonywania pomiarów [grupa [18] przeprowadzała pomiary na magnetometrze Lake Shore 7225, natomiast nasze badania wykonano na magnetometrze SQUID MPMS XL-7 Quantum Design].

Na rysunku 6.21 przedstawiono zależność namagnesowania  $M[\mu_B/\text{Gd}]$  w polu magnetycznym  $H[\text{Oe}]$  dla temperatur: 10K, 50K, 90K, 95K, 100K, 120K, 200K i 300K.



**Rys.6.21** Izotermy namagnesowania dla temperatur: 10K, 50K, 90K, 95K, 100K, 120K, 200K i 300K dla GdPdIn

Na podstawie izoterm namagnesowania charakterystycznych dla ferromagnetyka wykreślono krzywe Arrota, co umieszczono na rysunku 6.22.

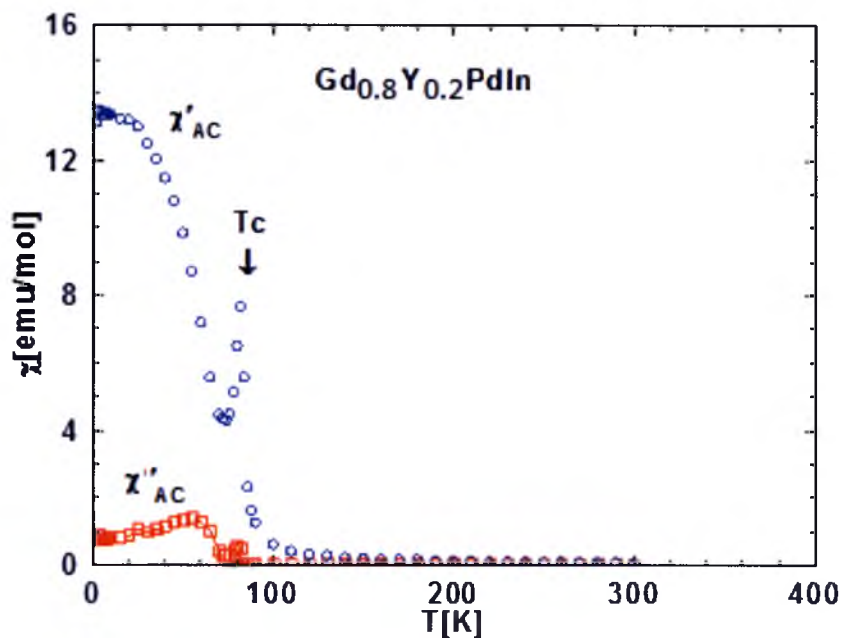


**Rys.6.22** Krzywe Arrota dla związku GdPdIn w temperaturach :90K,100K i 120K - w okolicy przejścia magnetycznego.

Można zauważyć, że dla temperatury 100K , krzywa przechodzi przez zero i jest linią prostą, co potwierdza, że w tej temperaturze obserwujemy przejście magnetyczne dla badanej próbki.

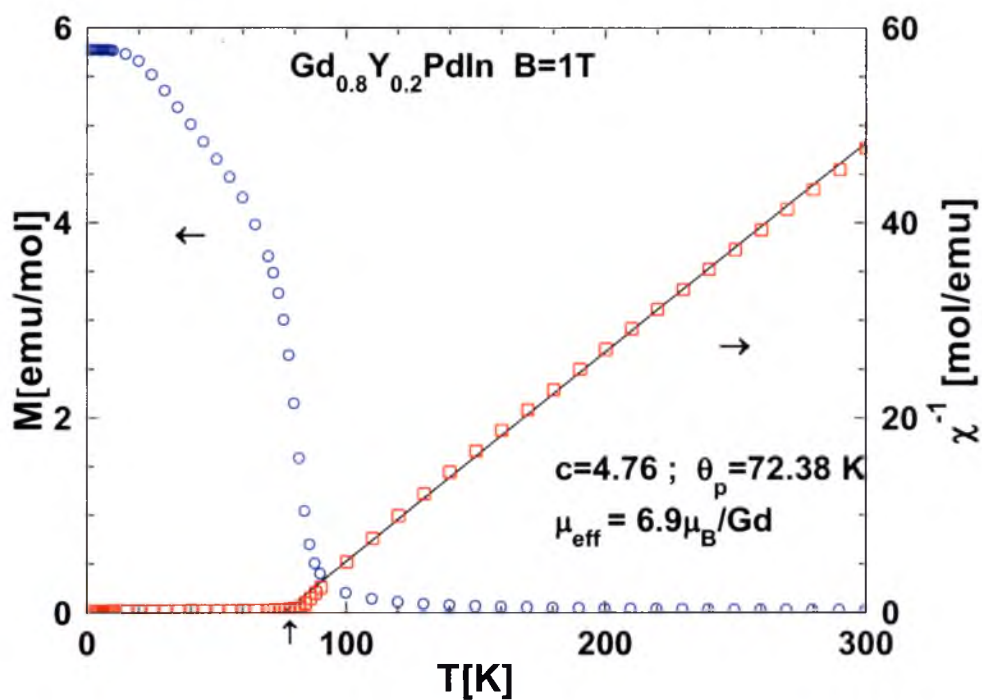
### **Gd<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>PdIn**

Na rysunkach 6.23 i 6.24 zawarto zależności temperaturowe podatności magnetycznej zmierzone metodą zmienna- i stało- polową AC i DC, a strzałką zaznaczono temperaturę przejścia magnetycznego  $T_c$  równą 82K.



**Rys.6.23** Zależność temperaturowa podatności magnetycznej AC dla  $\text{Gd}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{PdIn}$ .

Temperaturę uporządkowania ferromagnetycznego oszacowano metodą różniczki zupełnej na  $T_c = 82\text{K}$ . Z pomiaru w polu magnetycznym o indukcji  $B = 1\text{ T}$  wyznaczono moment efektywny przypadający na gadolin w związku (rys.6.24).

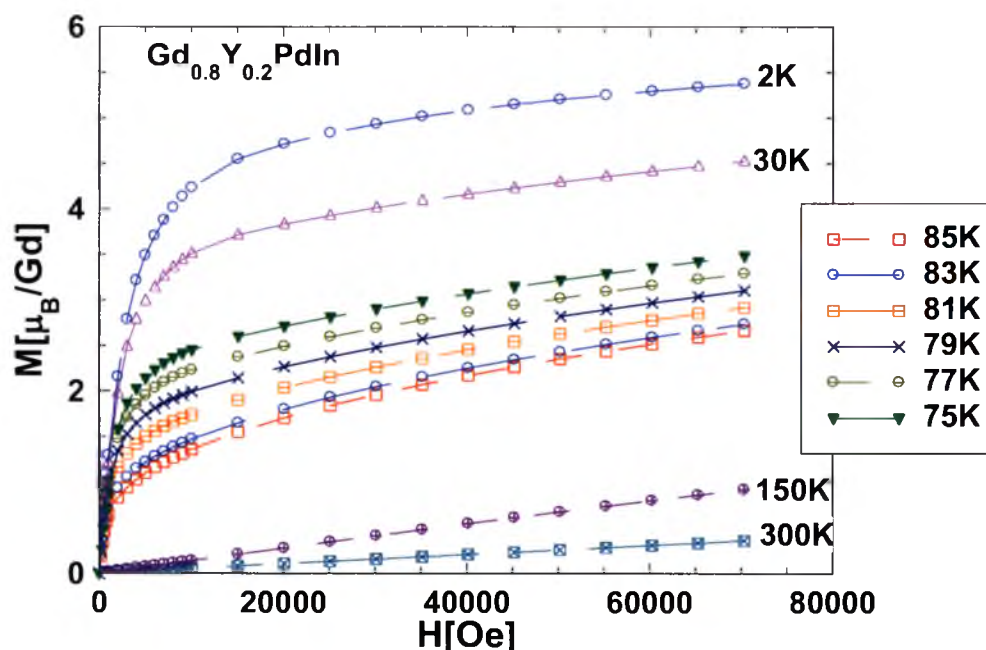


**Rys.6.24** Zależność namagnesowania względem temperatury i odwrotność podatności w polu magnetycznym o indukcji  $B = 1\text{ T}$  dla  $\text{Gd}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{PdIn}$ .

Z przebiegu podatności względem temperatury wyznaczono moment efektywny przypadający na jon Gd . Wartość ta wynosi:  $\mu_{\text{eff}} = 6.9\mu_B/\text{Gd}$ .

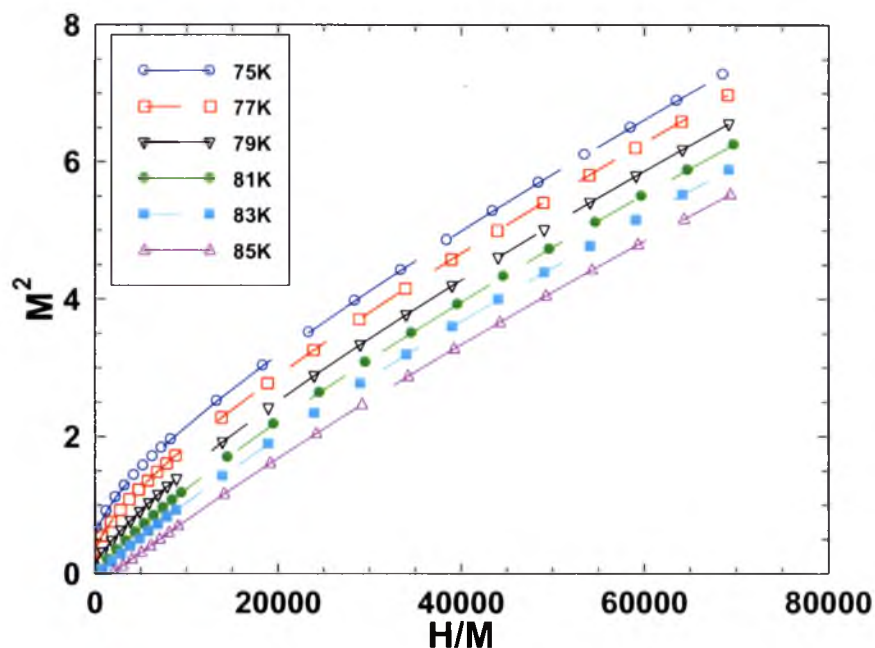
Obliczony moment efektywny jest niższy od wartości teoretycznej dla swobodnego jonu  $\text{Gd}^{3+}$ , co mogłoby sugerować znikomy wkład pochodzący od elektronów wędrownych  $4d$  jonów Pd,  $4d$  jonów Y oraz  $5d$  jonów Gd i istnienie tylko znikomego lub żadnego momentu magnetycznego na atomach Pd w tym związku.

Dla związku o koncentracji gadolinu:  $(1-x)=0.8$  wykonano również pomiary izoterm namagnesowania w różnych temperaturach. Na rysunku 6.25 przedstawiono wybrane z nich.



**Rys.6.25** Izotermy namagnesowania dla temperatur: 2K, 30K, 75K, 77K, 79K, 81K, 83K, 85K oraz 150K i 300K dla  $\text{Gd}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{PdIn}$ .

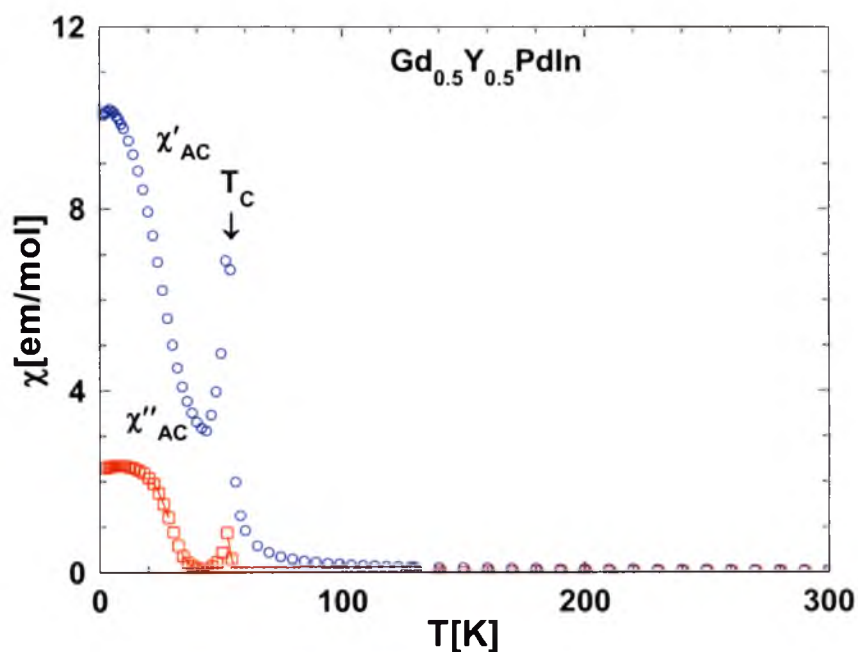
Na rysunku 6.26 przedstawiono krzywe Arrota. Można zauważyć, że temperatura przejścia  $T_c$  zawiera się pomiędzy 81K a 85K.



Rys.6.26 Krzywe Arrot wokół temperatury przejścia dla  $Gd_{0.8}Y_{0.2}PdIn$ .

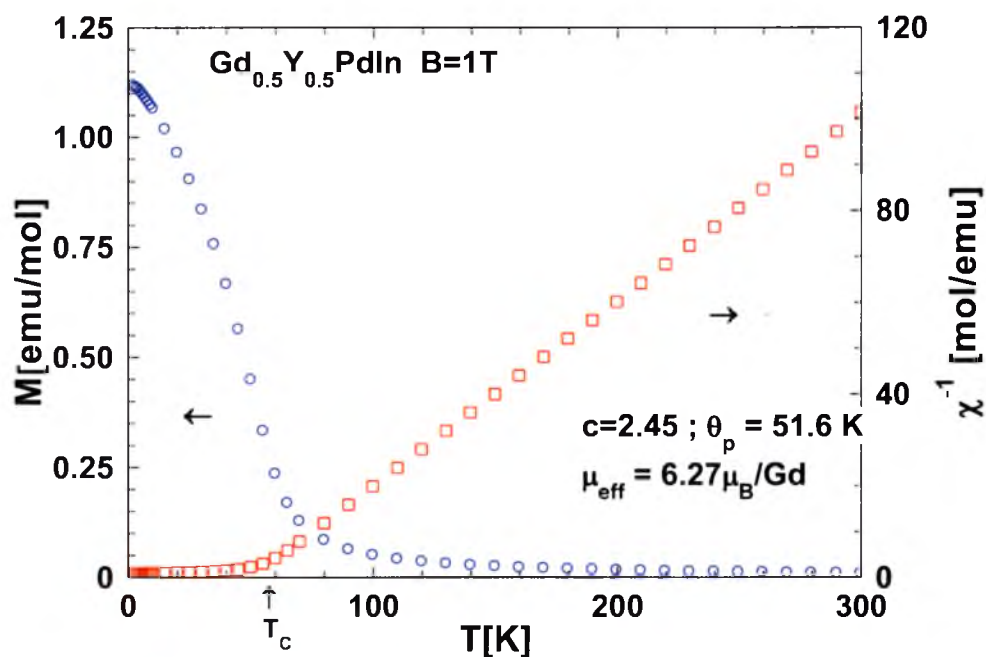
### $Gd_{0.5}Y_{0.5}PdIn$

Zależności temperaturowe podatności i odwrotności podatności przedstawiono na rysunkach 6.27 i 6.28. Metodą różniczki zupełnej wyznaczono temperaturę uporządkowania ferromagnetycznego dla związku  $T_c$  równą 56K, którą zaznaczono strzałką.



Rys.6.27 Zależność temperaturowa podatności magnetycznej AC dla  $Gd_{0.5}Y_{0.5}PdIn$ .

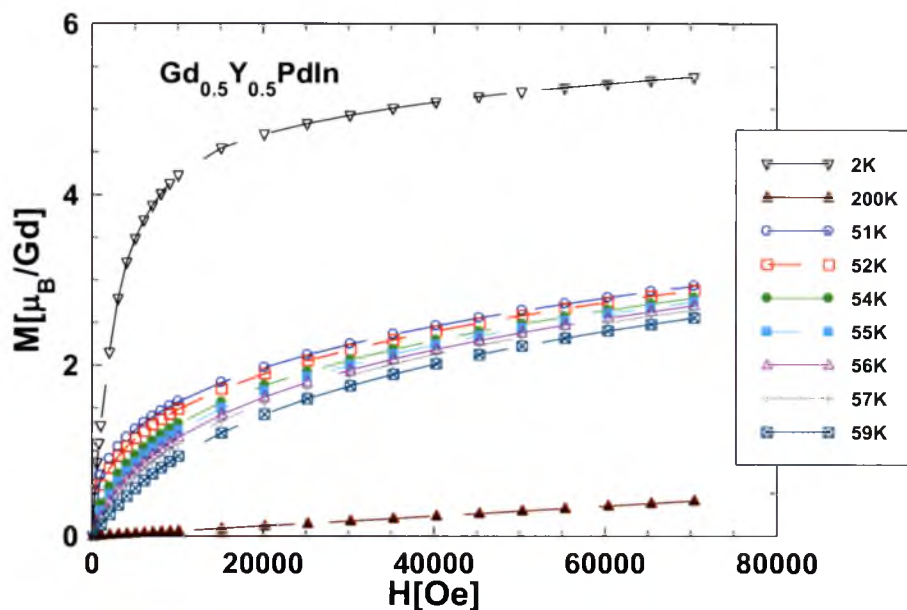
W polu magnetycznym o indukcji  $B=1$  T przeprowadzono pomiar, na podstawie, którego wyznaczono moment efektywny przypadający na Gd w danym związku o koncentracji gadolinu:  $(1-x)=0.5$  (rys. 6.28).



**Rys.6.28** Zależność temperaturowa namagnesowania i odwrotności podatności w polu magnetycznym o indukcji  $B=1$  T dla  $Gd_{0.5}Y_{0.5}PdIn$ .

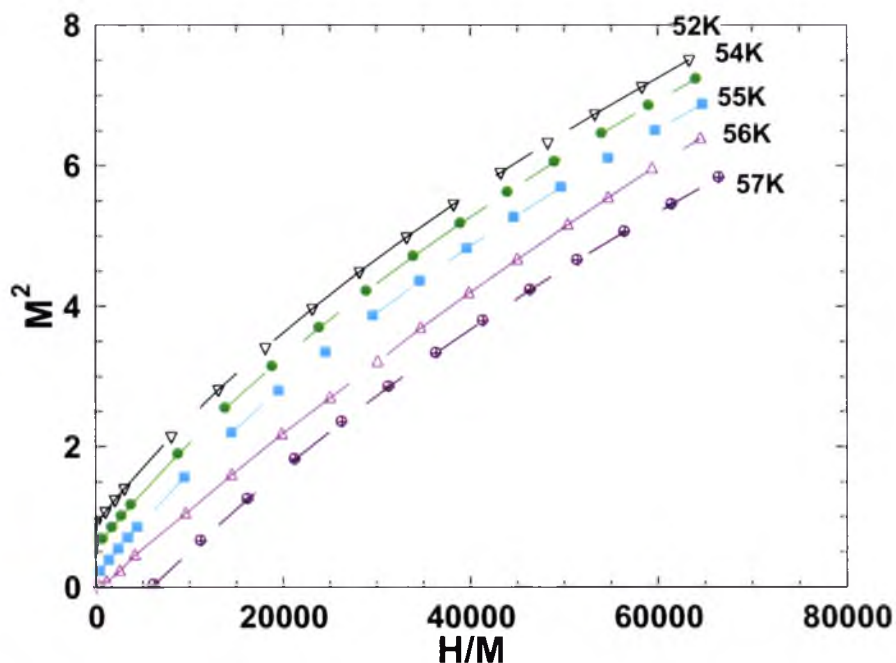
Z przebiegu podatności względem temperatury wyznaczono moment efektywny przypadający na jon Gd. Wartość ta wyniosła  $\mu_{eff} = 6.27\mu_B / Gd$ . Podobnie jak dla związku poprzedniego wyznaczona eksperymentalnie wartość efektywnego momentu magnetycznego różni się od wartości teoretycznej dla swobodnego jonu  $Gd^{3+}$  ( $7.94 \mu_B$ ).

Pomiary wybranych izoterm namagnesowania przedstawiono na rysunku 6.29. Na ich podstawie wykreślono krzywe Arrota (rys.6.30).



**Rys.6.29** Izotermy namagnesowania dla temperatur :2K, 51K do 59K (zagęszczone w okolicy temperatury przejścia) oraz 200K dla  $\text{Gd}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{PdIn}$ .

Rysunek 6.30 przedstawia krzywe Arrota. Zależności  $M^2(H/M)$  zostały przedstawione dla temperatur w zakresie od 52K do 57K, czyli w okolicy przejścia magnetycznego dla badanego związku.



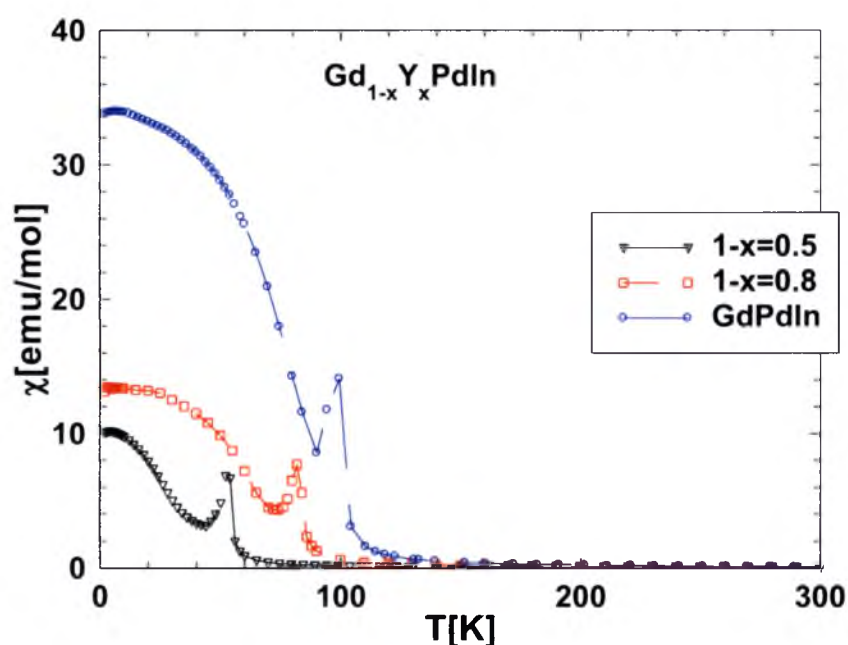
**Rys.6.30** Krzywe Arrot wokół temperatury przejścia dla temperatur: 52K, 54K, 55K, 56K i 57K dla  $\text{Gd}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{PdIn}$ .



Na rysunku 6.30 można zauważyć, że przebieg krzywych Arrota w temperaturze 56K jest najbardziej zbliżony do linii prostej i przechodzi przez zero, co sugeruje występowanie przejścia w tej okolicy.

Związków o niższej koncentracji gadolinu nie poddano dalszym analizom ze względu na występowanie w nich dużej ilości linii dyfrakcyjnych pochodzących od związków magnetycznych  $\text{GdInPd}_2$  (72%) oraz  $\text{In}_2\text{O}_3$  (43%) mogących mieć wpływ na interpretację wyników.

Na rysunku 6.31 przedstawiono wykres temperaturowej zależności podatności magnetycznej zmierzone metodą zmiennie prądową AC dla badanych związków szeregu  $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{PdIn}$ .



**Rys.6.31** Zbiorczy wykres zależności podatności magnetycznej od temperatury dla koncentracji gadolinu:  $(1-x)=1; 0.8$  i  $0.5$  dla badanych związków z szeregu  $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{PdIn}$ .

Obliczone na podstawie pomiarów, w polu  $B=1\text{T}$  parametry charakteryzujące badane związki  $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{PdIn}$  zamieszczono w poniższej tabeli.



**Tab.12** Parametry oszacowane dla  $Gd_{1-x}Y_xPdIn$  podczas pomiarów

$1-x$	$T_c [K]$	$\theta_p [K]$	$\mu_{eff} [\mu_B/Gd] \text{ 1T}$
GdPdIn	100	93.47	7.62
0.8	82	72.38	6.9
0.5	56	51.6	6.27

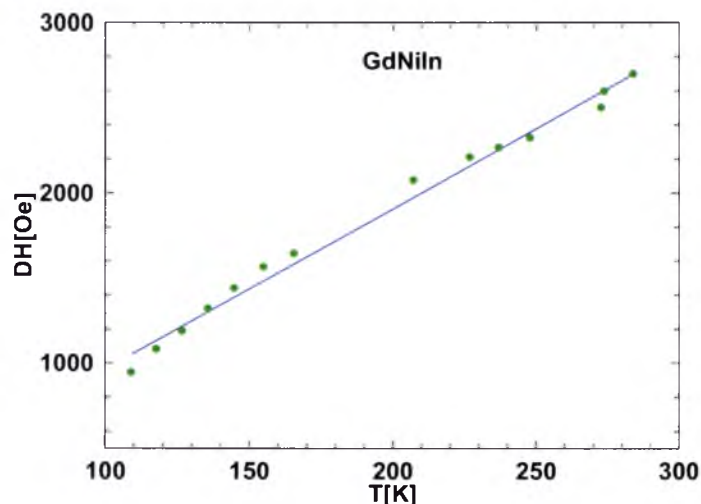
Dla związków  $Gd_{1-x}Y_xPdIn$  można zaobserwować, że wraz ze wzrostem koncentracji nastąpił wzrost temperatury przejścia magnetycznego. Wartości momentów efektywnych dla badanego szeregu są porównywalne do wartości wyznaczonych dla szeregu  $Gd_{1-x}Y_xPdSn$ , co zostanie szerzej omówione w poniższych zestawieniach.

Dla badanych próbek szeregu z palladem można zauważyć wzrost temperatury przejścia fazowego  $T_c$  i momentu efektywnego  $\mu_{eff} [\mu_B/Gd]$  wraz z koncentracją gadolinu, co może być związane ze słabnącym oddziaływaniem *RKKY* oraz tym, że jony Gd w swojej podsiłce posiadają duży i zlokalizowany moment magnetyczny.

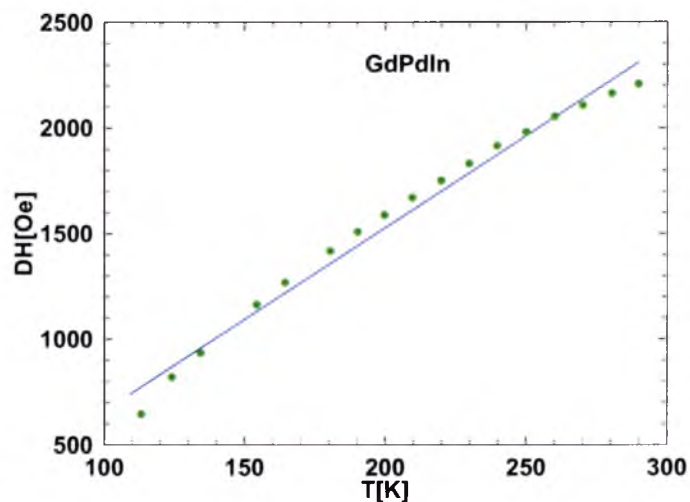
#### **6.4 Badania własności magnetycznych związków szeregów $Gd_{1-x}Y_xNiIn$ i $Gd_{1-x}Y_xPdIn$ metodą elektronowego rezonansu spinowego (ESR)**

Wybrane związki badanych szeregów  $Gd_{1-x}Y_xTIn$  ( $T=Ni;Pd$ ) o koncentracjach gadolinu:  $(1-x)=1;0.5$  ( $T=Ni$ ) oraz  $(1-x)=1$  i  $0.5$  ( $T=Pd$ ) zbadano metodą ESR. *[preparatyka związków omówiona w rozdziale 4 rozprawy]*. Badania przeprowadzono w paśmie X w zakresie temperatur 80-300K ( $T=Pd$ ) i 100-300K ( $T=Ni$ ). Celem pomiarów ESR była analiza linii ESR w poszczególnych temperaturach w zależności od zmiany koncentracji Gd w związku. Tak jak to miało miejsca w przypadku szeregu  $Gd_{1-x}Y_xNiSn$  dla uzyskanych związków szeregów  $Gd_{1-x}Y_xTIn$  ( $T=Ni;Pd$ ) próbowano sprawdzić występowanie „efektu wąskiego gardła”.

Poniżej na rys.6.32 a i b przedstawiono zależności szerokości linii rezonansowej  $DH[Oe]$  w zależności od temperatury dla związków  $GdNiIn$  i  $GdPdIn$ .



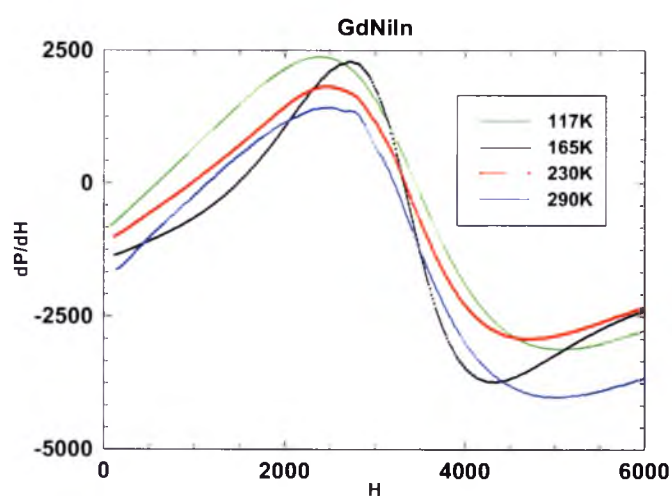
Rys.6.32 a



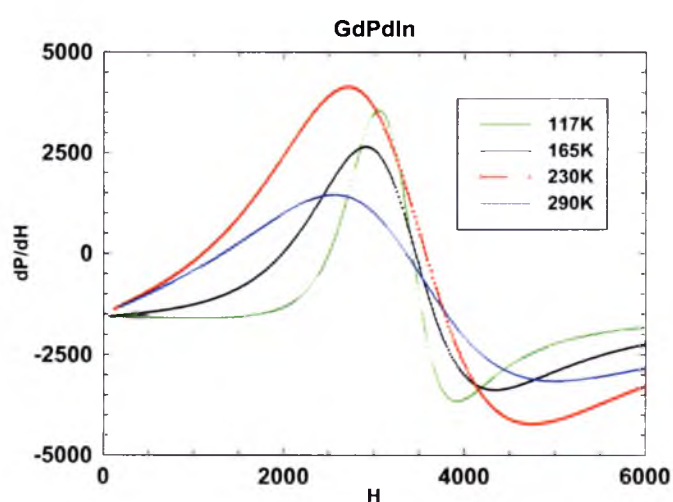
Rys.6.32 b

**6.32 a i b.** Zależności szerokości linii rezonansowej  $DH[\text{Oe}]$  w zależności od temperatury dla związków  $\text{GdNiIn}$  i  $\text{GdPdIn}$

Po dokładnym dopasowaniu szerokości linii rezonansowej w całym obszarze liniowym, dla próbki  $\text{GdNiIn}$  otrzymano wartość parametru linii rezonansowej  $b = 9.4[\text{Oe/K}]$ , a dla  $\text{GdPdIn}$  wartość  $b$  równą  $8.52[\text{Oe/K}]$ . Dla próbki  $\text{GdNiIn}$  można zauważyć poszerzenie się linii rezonansowej  $DH$  o około  $300[\text{Oe}]$  w porównaniu do związku  $\text{GdPdIn}$ , co mogło by świadczyć o tym, że w tym przypadku zastosowanie palladu  $4d$  zamiast niklu  $3d$  znacząco wpływa na szerokość linii rezonansowej (rys.6.33 a i b oraz tab.14). Poniżej na rysunku 6.33 przedstawiono linie rezonansowe dla związku  $\text{GdNiIn}$  i  $\text{GdPdIn}$  w kilku wybranych temperaturach.



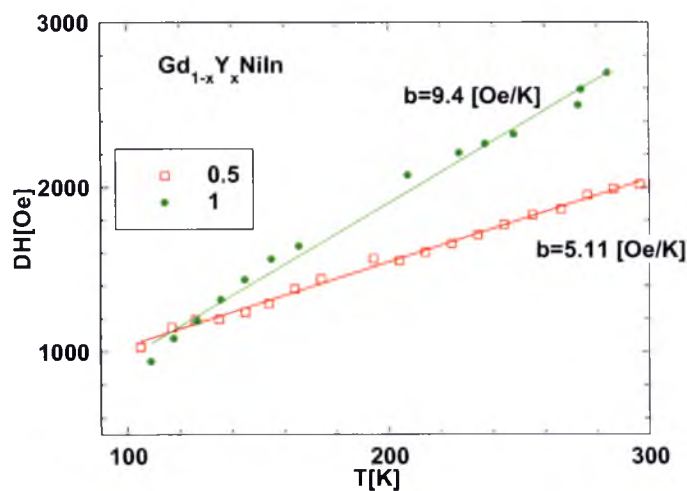
Rys.6.33 a



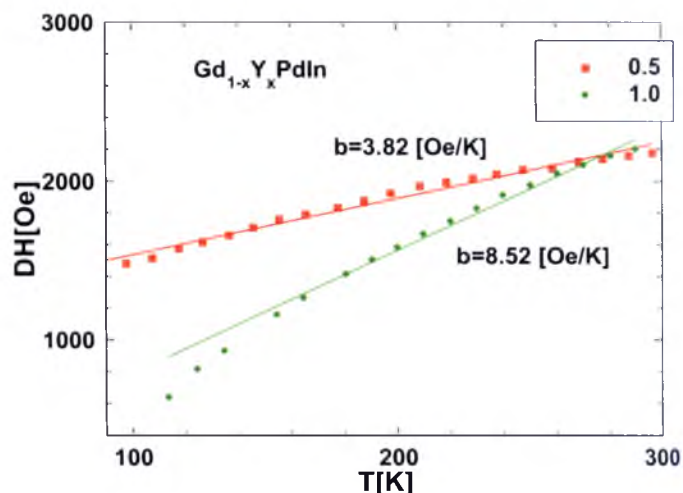
Rys.6.33 b

**Rys.6.33** Linie rezonansowe dla GdNiIn (a) i GdPdIn (b) w wybranych temperaturach.

Zależności szerokości linii DH [Oe] od temperatury dla analizowanych związków, dla porównania przedstawiono na zbiorczych rysunkach 6.34(a) i (b).



**Rys.6.34 a**



**Rys.6.34 b**

Wartości te dla związków GdNiIn i GdPdIn oscylujące wokół 9[Oe/K] są zbliżone do tych uzyskanych wcześniej dla związków GdTAl (T=Co,Fe,Rh,Ni) i dla GdNiAl otrzymano wartość  $b=8,1$ [Oe/K]. Al jest pierwiastkiem należącym do tej samej grupy co występujący w badanych tutaj związkach ind i dlatego możemy porównać te wartości.

Na podstawie przebiegu  $DH(T)$  można było oszacować nachylenie linii rezonansowej  $b$ [Oe/K] dla badanego szeregu, co przedstawiono na rysunkach 6.48 (a) i (b). Dla obu szeregów można było zauważyć, że nachylenie linii  $b$ [Oe/K] wzrastało wraz ze spadkiem koncentracji, czyli zupełnie inaczej niż dla szeregów  $Gd_{1-x}Y_xTSn$  (T=Ni;Pd). Z powodu braku możliwości uzyskania próbek o małych koncentracjach gadolinu  $(1-x)<0.1$  nie można było prześledzić drogi otwarcia „wąskiego gardła”, dlatego dla wybranych próbek  $Gd_{1-x}Y_xTSn$  (T=Ni;Pd) skupiono się tylko na oszacowaniu parametrów ESR, takich jak:  $b$ [Oe/K] – nachylenie linii oraz czynnik g. Wartości wyznaczone na podstawie pomiarów metodą elektronowego rezonansu spinowego (ESR) zawarto w tabeli 13.

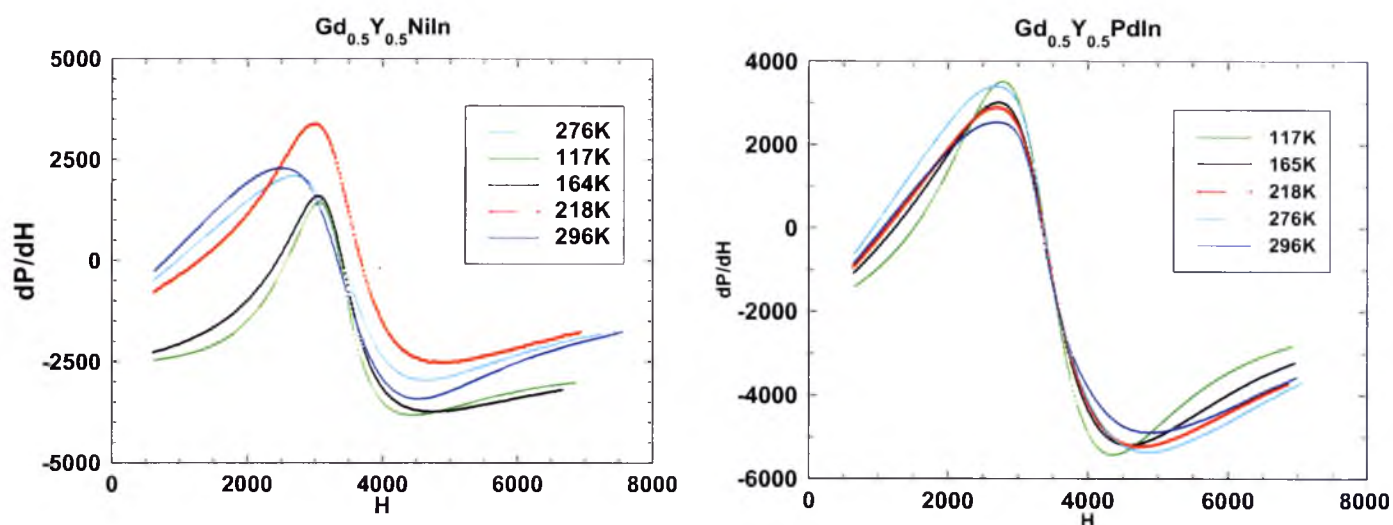
**Tab.13** Parametry wyznaczone na podstawie pomiarów ESR dla badanych związków  $Gd_{1-x}Y_xNiIn$  i  $Gd_{1-x}Y_xPdIn$  (a) i (b).

(a)				(b)			
1-x	c	b[Oe/K]	g	1-x	c	b[Oe/K]	g
1	0.333	9.40±0.03	1.95±0.05	1	0.333	8.52±0.03	1.93±0.05
0.5	0.166	5.11±0.03	1.95±0.05	0.5	0.166	3.82±0.03	1.93±0.05

Dla związków z Ni nachylenie linii rezonansowej  $b[Oe/K]$  zmieniało się wraz ze zmianą koncentracji Gd w związku, natomiast parametr  $g$  wynosił około 1.95 dla próbek z niklem i 1.93 dla związków z palladem. Zachowanie parametrów ESR dla badanych próbek z indem jest przeciwne do tego, które obserwowaliśmy dla próbek z cyną. Dla związków  $Gd_{1-x}Y_xNiIn$  i  $Gd_{1-x}Y_xPdIn$  wartość parametru  $b[Oe/K]$  maleje wraz ze spadkiem koncentracji gadolinu. Odpowiedzi można spróbować szukać w strukturze elektronowej związków z gadolinem 1:1:1 i zachowaniu się związków blisko poziomu Fermiego, co zostanie przedyskutowane w podsumowaniu.

Analiza szerokości linii rezonansowej  $DH [Oe]$  dla związków o koncentracji gadolinu 50% wykazała, że linie rezonansowe dla związku z palladem są szersze o około 117[Oe] dla 296K i 154[Oe] dla 276K oraz średnio o około 400[Oe] dla pozostałych przedstawianych temperatur w porównaniu do związku z niklem (rys.6.35 a i b) . Jest to odwrotne zachowanie w stosunku do tego, które było obserwowane dla związków  $GdNiIn$  i  $GdPdIn$  (rys.6.33), co prawdopodobnie może świadczyć o tym, iż zmniejszanie koncentracji gadolinu w związkach typu  $Gd_{1-x}Y_xTIn$  ( $T=Ni;Pd$ ) sprawia, że linie rezonansowe dla związków z palladem ulegają poszerzeniu.

Na rysunku 6.35 a i b przedstawiono linie rezonansowe w przykładowych temperaturach dla związków o 50% zawartości gadolinu.



**Rys.6.35 a** –  $Gd_{0.5}Y_{0.5}NiIn$  ; **Rys.6.35 b** -  $Gd_{0.5}Y_{0.5}PdIn$  **Linie rezonansowe** dla związków o 50% zawartości gadolinu dla temperatur: 296K;około 276K; 218K;165K i 117K.

## 6.5 Podsumowanie i dyskusja wyników eksperymentalnych dla szeregów $Gd_{1-x}Y_xNiIn$ i $Gd_{1-x}Y_xPdIn$

Związki szeregów  $Gd_{1-x}Y_xNiIn$  i  $Gd_{1-x}Y_xPdIn$  krystalizowały w strukturze heksagonalnej  $ZrNiAl$  o grupie przestrzennej  $P6_2m$ , a ich struktura krystaliczna nie zmieniała się wraz ze zmniejszeniem koncentracji gadolinu. Parametry sieci dla związku  $GdNiIn$  i  $GdPdIn$  oraz wartości podatności magnetycznej wyznaczone na magnetometrze SQUID dobrze korelowały z danymi zaczerpniętymi z literatury [rozdział 1 rozprawy].

W ramach szeregu  $Gd_{1-x}Y_xNiIn$  przeanalizowano próbki o koncentracji gadolinu:  $(1-x) = 1.0; 0.8; 0.5; 0.3; 0.2$  i „0.1”. Ze względu na ferromagnetyczny charakter dodatkowej fazy pochodzącej od  $Ni_3Y$  związki oznaczone „ „, wykluczono z pomiarów własności magnetycznych. Z kolei dla szeregu  $Gd_{1-x}Y_xPdIn$  nie przebadano związków o koncentracji gadolinu:  $(1-x) = 0.1$  i 0.3 z racji wystąpienia w nich dużej zawartości dodatkowej fazy magnetycznej, którą udało się zidentyfikować jako  $In_2O_3$  i  $GdInPd_2$ .

Dla badanych szeregów nie udało się uzyskać jedno fazowych próbek rozcieńczanych o koncentracjach gadolinu:  $(1-x) < 0.1$ , co uniemożliwiło dokładną analizę

związków pod kątem efektu „wąskiego gardła” , tak jak to miało miejsce w przypadku szeregu  $Gd_{1-x}Y_xNiSn$ . Przeprowadzone badania metodą ESR umożliwiły wyznaczenie parametrów ESR dla badanych związków, a mianowicie :parametru  $b$  (nachylenie linii rezonansowej) oraz czynnika  $g$ . Dla związków z indem zaobserwowano wysokie, w porównaniu do próbek z cyną, nachylenie linii rezonansowej  $b[Oe/K]$ , co zostanie omówione i przedyskutowane w podsumowaniu rozprawy.





### Podsumowanie i dyskusja uzyskanych wyników dla szeregów $Gd_{1-x}Y_xTM$ ( $T=Ni, Pd; M=Sn, In$ )

Otrzymano i przebadano cztery szeregi związków z gadolinem:  $Gd_{1-x}Y_xNiSn$ ;  $Gd_{1-x}Y_xPdSn$ ;  $Gd_{1-x}Y_xNiIn$  i  $Gd_{1-x}Y_xPdIn$ . Związki szeregów  $Gd_{1-x}Y_xTSn$  ( $T=Ni, Pd$ ) krystalizowały w strukturze rombowej typu  $TiNiSi$  w grupie przestrzennej  $Pnma$ , natomiast próbki szeregu  $Gd_{1-x}Y_xTIn$  ( $T=Ni, Pd$ ) krystalizowały w strukturze heksagonalnej  $ZrNiAl$  ( $P6_2/m$ ).

Rozcieńczanie magnetycznej matrycy  $GdNiSn$  niemagnetycznymi atomami  $Y$  w układzie  $Gd_{1-x}Y_xNiSn$  nie powodowało zmian w wartościach objętości komórek elementarnych i parametrów sieci. Można to wytłumaczyć tym, że różnice między promieniami jonowymi  $Gd$  (0.94 Å) i  $Y$  (0.93 Å) są zbyt małe, aby zaobserwować jakiegokolwiek zmiany. Z kolei dla szeregu  $Gd_{1-x}Y_xPdSn$  zaobserwowano zmniejszanie wartości parametru sieci  $a$  wraz z obniżaniem koncentracji gadolinu, podczas, gdy pozostałe parametry  $b$  i  $c$  pozostawały bez znaczących zmian. Dla związków szeregu  $Gd_{1-x}Y_xPdSn$ :  $Gd_{0.2}Y_{0.8}PdSn$  i  $Gd_{0.3}Y_{0.7}PdSn$  zidentyfikowano dodatkową, niewielką ilość obcej fazy pochodzącą od związków  $Pd_2Sn$  i  $Sn_{10}Y_{11}$ . Ilość dodatkowej fazy klasyfikuje się na poziomie 2%-3%, a ponieważ nie wykazuje ona charakteru magnetycznego, próbki te były przedmiotem dalszych badań własności magnetycznych.

Wybrane próbki z obu szeregów poddano badaniom na magnetometrze SQUID i metodą ESR.

Dla związków szeregów  $Gd_{1-x}Y_xNiSn$ :  $GdNiSn$  i  $Gd_{0.1}Y_{0.9}NiSn$  oraz szeregu  $Gd_{1-x}Y_xPdSn$  o koncentracjach gadolinu:  $(1-x)=0.2; 0.3; 0.5; 0.8$  i  $1.0$  przeprowadzono pomiary podatności magnetycznej w stałym i zmiennym polu magnetycznym AC i DC na magnetometrze SQUID. Badane próbki są antyferromagnetykami. Oszacowana dla związku  $GdNiSn$  z pomiarów wartość temperatury przejścia  $T_N$  wynosiła 12.5K i różniła się nieznacznie od temperatury uzyskanej m.in. przez [4],[15], którzy oszacowali ją na  $T_N$  równą 11K. Różnica może wynikać ze sposobu otrzymania związku. Próbki  $GdNiSn$  i  $Gd_{0.1}Y_{0.9}NiSn$  są antyferromagnetykami (rys.5.8 i 5.10 i tab.3), tak jak próbki szeregu  $Gd_{1-x}Y_xPdSn$ . Wraz ze zmniejszaniem koncentracji gadolinu w związku maleje temperatura przejścia  $T_N$  [K]. Oszacowane z odwrotności podatności momenty efektywne były porównywalne dla próbek obu szeregów



i zmniejszały się, tak jak temperatura Neela wraz ze zmniejszeniem się koncentracji gadolinu w badanych związkach. Stosując nikiel *3d* zamiast palladu *4d* możemy również zaobserwować antyferromagnetyczny charakter zależności odwrotności podatności magnetycznej i izoterm namagnesowania dla badanych związków. Z przeprowadzonych pomiarów wynika, że atomy palladu *4d* wstawione do związków zamiast niklu *3d* podwyższają temperaturę przejścia  $T_N$  [K] w związku GdNiSn (12.5K) na temperaturę  $T_N = 15.6$  [K] dla GdPdSn. Podjęto próby uzyskania próbki YPdSn i próbek o koncentracjach:  $(1-x) < 0.1$  dla szeregu  $Gd_{1-x}Y_xPdSn$ , ale zakończyły się one niepowodzeniem. Nie udało się otrzymać rozcieńczonych związków szeregu z palladem, tak jak to miało miejsce dla szeregu z niklem.

Badania przeprowadzone metodą elektronowego rezonansu spinowego (ESR) dla szeregów:  $Gd_{1-x}Y_xNiSn$  i  $Gd_{1-x}Y_xPdSn$  wykazały silny efekt „wąskiego gardła” dla GdNiSn (nachylenie linii rezonansowej  $b=1.5[Oe/K]$ ) i GdPdSn (nachylenie linii rezonansowej  $b=1.7[Oe/K]$ ). Niskie wartości nachylenia linii rezonansowej otrzymano również dla próbek GdCuSn ( $b=0.6[Oe/K]$ ) i GdAgSn ( $b=0.5[Oe/K]$ ) [5],[55]. Uzyskane wartości oznaczają to, że elektrony przewodnictwa (CE) w tym przypadku wolniej oddziałują z siecią (L) niż z układem spinów zlokalizowanych (S). Dla układu  $Gd_{1-x}Y_xNiSn$  „wąskie gardło” było stopniowo otwierane przez podstawianie Y w miejsce Gd do kolejnych związków i zostało otworzone całkowicie kiedy w próbce pozostało  $(1-x) = 0.01$  gadolinu. Oszacowane wartości nachylenia linii rezonansowej  $b$  i czynnik  $g$  były porównywalne dla obu szeregów. Zarówno dla  $Gd_{1-x}Y_xNiSn$  i  $Gd_{1-x}Y_xPdSn$  nachylenie linii rezonansowej  $b[Oe/K]$  rosło wraz ze spadkiem koncentracji gadolinu w związku, a parametr  $g$  oscylował w okolicy 2.00.

Małe wartości parametru  $b$  i raczej wysokie czynnika  $\Delta g$  mogą być uwarunkowane występowaniem silnego efektu „wąskiego gardła” (bottleneck effect) ESR dla zlokalizowanych momentów  $Gd^{3+}$  w metalach [7],[51]. Elektrony przewodnictwa w tych związkach oddziałują silniej z siecią, niż to było dla przypadku badanych związków z  $T=Cu$  i  $Ag$ . [5].

Dla związków  $Gd_{1-x}Y_xPdSn$  nie można było dokładnie określić koncentracji gadolinu, dla której „wąskie gardło” byłoby otwarte, gdyż nie udało się otrzymać związków z palladem o koncentracjach gadolinu:  $(1-x) \leq 0.1$ .

Dla próbek o koncentracjach gadolinu:  $(1-x) < 0.1$  szeregu  $Gd_{1-x}Y_xNiSn$  przeprowadzono ilościową analizę wyników ESR stosując *model teoretyczny opisany w rozdziale 3*. Dla układu udało się oszacować wartość iloczynu gęstości stanów na

poziomie Fermiego i całki wymiany spin-elektrony przewodnictwa ( $\eta(E_F) \times J_{se}$ ) =  $9.59 \times 10^{-3}$ . (szczegóły dot. obliczeń w opisie mikroskopowych własności szeregu  $Gd_{1-x}Y_xNiSn$  zawarte w podrozdziale 6.3). Znając iloczyn gęstości stanów na poziomie Fermiego i całki wymiany ( $\eta(E_F)J_{se}$ ) dla próbek można było obliczyć szybkość przekazywania energii z układu elektronów przewodnictwa do układu spinów zlokalizowanych czyli szybkość relaksacji Overhausera  $\delta_{es}$  [11],[25],[29] oraz szybkość relaksacji przekazywania energii z układu elektronów przewodnictwa do sieci  $\delta_{eL}$ . Korzystając z zależności [(41),rozdział 3] obliczono również parametr „wąskiego gardła” A (wszystkie obliczone wartości zawarto w tab.5 ).

Ze wzoru 42 na wartość b(c) dla badanych związków szeregu  $Gd_{1-x}Y_xPdSn$  wyznaczono parametr „wąskiego gardła” A, tak jak to miało miejsce dla szeregu  $Gd_{1-x}Y_xNiSn$ . a jako nachylenie Korringi przyjęto wartość nachylenia linii rezonansowej otrzymaną dla układu, w którym „wąskie gardło” jest całkowicie otwarte  $b_k = 8$  [Oe/K] oszacowaną w podrozdziale 6.3 rozprawy dla szeregu z niklem. Zrobiono tak, gdyż można było założyć, że tendencja zachowania się parametrów dla szeregu z palladem byłaby podobna i „wąskie gardło” prawdopodobnie utworzyło by się poniżej 10% zawartości gadolinu w próbce. Obliczony parametr „wąskiego gardła” A dla związków  $GdPdSn$ ;  $Gd_{0.8}Y_{0.2}PdSn$  i  $Gd_{0.5}Y_{0.5}PdSn$  był mniejszy od 1, a parametr nachylenia linii rezonansowej b[Oe/K] rósł wraz ze spadkiem koncentracji gadolinu w związku (tab.8). Oszacowany rząd wielkości iloczynu  $\eta(E_F) \times J_{se}$  był taki jak dla próbek szeregu  $Gd_{1-x}Y_xNiSn$ , co było zgodne z oczekiwaniami.

Zamiana niklu palladem nie powodowała istotnych różnic pomiędzy szeregami:  $Gd_{1-x}Y_xNiSn$  i  $Gd_{1-x}Y_xPdSn$ . Można to tłumaczyć, m.in. tym, że oba te metale przejściowe należą do tej samej grupy (10) w układzie okresowym, a pierwiastki o wspólnej konfiguracji walencyjnej, tworzące grupę, mają zbliżone własności chemiczne. Ni i Pd znajdują się w tej samej grupie, ale Ni w okresie 4, w którym elektrony znajdują się na 4 powłokach, a Pd w okresie 5, w którym elektrony są na 5 powłokach. Atomy tych pierwiastków w zewnętrznej powłoce elektronowej n mają jedną podpowłokę s zajęta przez 1 lub 2 elektrony.

W badanych szeregach o własnościach decyduje struktura elektronowa w pobliżu poziomu Fermiego, dlatego do analizy badanych szeregów mogłyby być przydatne dane struktury elektronowej XPS dla badanych związków. Takich wyników nie posiadamy, ale możemy się posłużyć wynikami dla związków 1:1:1 z gadolinem:

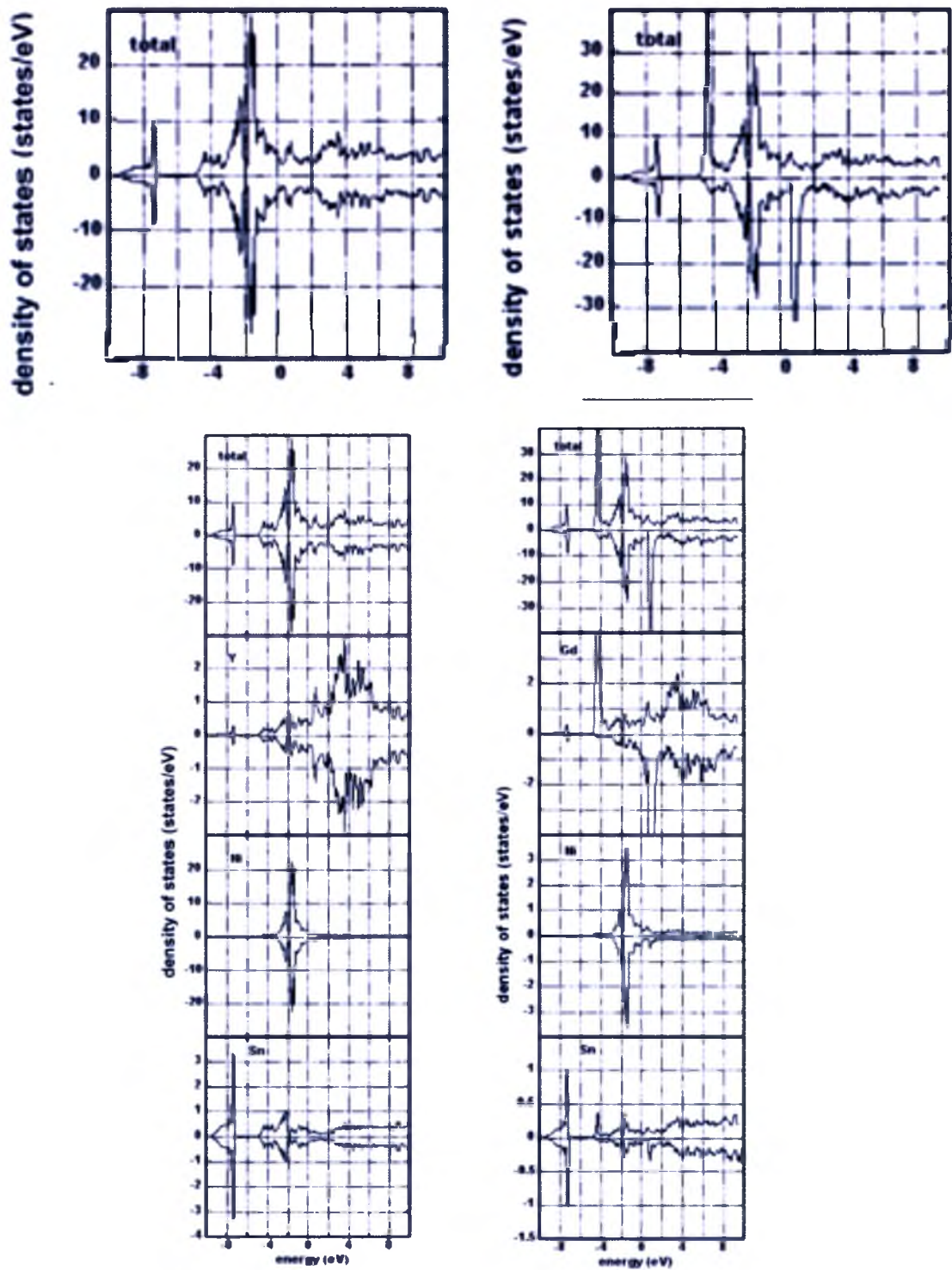
GdPdX (X=In,Ga,Al,Sn,Ge,Si) [50],[51],[52],[53],[54], tym samym szukając analogii z naszymi próbkami. Procesy relaksacji i efekt „wąskiego gardła” zależą nie tylko od gęstości stanów na poziomie Fermiego ale także od typu elektronów wchodzących do gęstości stanów. Można zauważyć, że gęstość stanów elektronowych na poziomie Fermiego  $\eta(E_F)$  zależy od metalu przejściowego T. Dla związków z cyną można zauważyć pewną prawidłowość, a mianowicie poruszając się w lewo w układzie okresowym, od wyższej do niższej grupy rośnie gęstość stanów na poziomie Fermiego, a co za tym idzie również i nachylenie linii rezonansowej  $b$ . Wartości otrzymane dla związków z palladem i niklem są porównywalne.

Wzrost gęstości stanów na poziomie Fermiego powoduje również wzrost szybkości Overhausera  $\delta_{es}$  (rozdział 3, wzór 34) i wzmacnia efekt „wąskiego gardła”. Ponadto zmniejszająca się koncentracja gadolinu w związkach z cyną powodująca wzrost wartości nachylenia linii rezonansowej  $b$  otwiera „wąskie gardło”.

Większą gęstość stanów na poziomie Fermiego powiązano również z temperaturą Neela i jej wzrostem dla próbek z cerem. Dla CeCuSn ( $T_N=8.6K$ ) i dla CePdSn ( $T_N=7.5K$ ) obliczenia teoretyczne struktury elektronowej wykazały większą gęstość stanów na poziomie Fermiego dla próbki CeCuSn. [56]. Również dla próbek z lantanem LaNiSn, LaPdSn i LaCuSn przeprowadzono obliczenia struktury elektronowej, które wykazały, że całkowita gęstość stanów na poziomie Fermiego jest dla związku LaNiSn wynosi: 1.49 stany/eV, a dla LaPdSn : 0.95 stany/eV [56].

W naszych badaniach temperatury  $T_N$  i  $T_c$  są nieznacznie wyższe dla związków z palladem w porównaniu do związków z niklem, natomiast wartości momentów efektywnych i nachylenia linii rezonansowej są porównywalne. Jednakże, tak jak to miało miejsce dla próbek z cerem gęstość stanów jest również większa dla próbki GdNiSn w porównaniu z próbką GdPdSn.

Na rysunkach 7.1 i 7.2 przedstawiono dla porównania pasmo walencyjne dla GdPdSn oraz obliczenia struktury elektronowej dla GdNiSn i YNiSn.

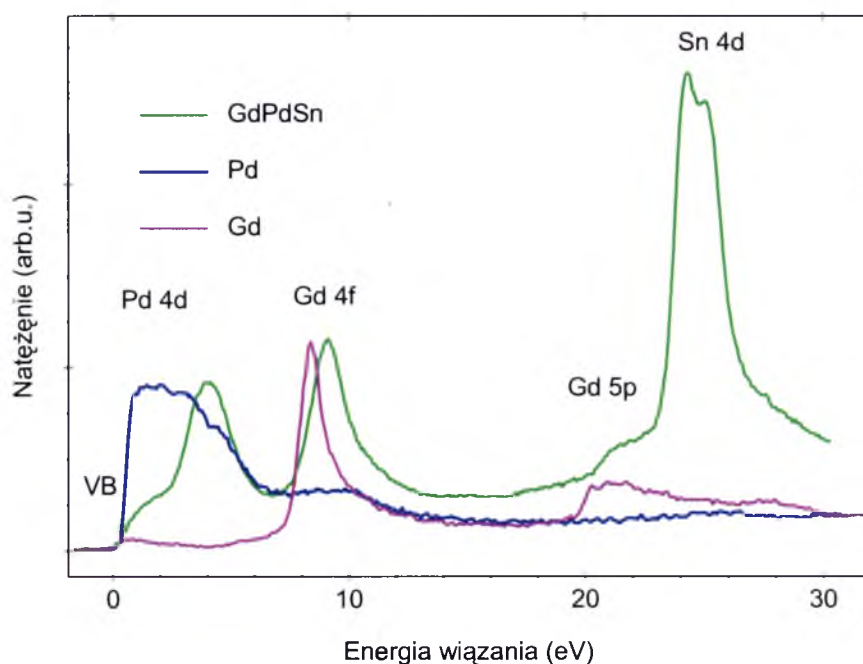


**Rys.7.1** Obliczenia struktury elektronowej dla związków: GdNiSn i YNiSn wraz z powiększeniem całkowitej gęstości stanów dla GdNiSn i YNiSn [57].



Niezerowy DOS na poziomie Fermiego dla GdNiSn i YNiSn pokazuje metaliczny charakter tych związków. Obliczenia struktury elektronowej dla GdNiSn pokazują, dominację pasma f – gadolinu w zakresie pasma walencyjnego. Wartość gęstości stanów na poziomie Fermiego jest porównywalna dla obu związków. Pozostały wkład od niklu i cyny jest podobny jak dla związku YNiSn [57]. Obraz gęstości stanów wskazuje na moment magnetyczny tylko na gadolinie w próbce GdNiSn.

Natomiast dla związku GdPdSn można zauważyć silną hybrydyzację stanów Pd 4d i Gd 5d. Pasma walencyjne GdPdSn wykazuje znaczne zwężenie i odsunięcie stanów Pd 4d od poziomu Fermiego w porównaniu z pierwiastkowym Pd.



**Rys.7.2** Pasma walencyjne dla związku GdPdSn [58].

Po przeanalizowaniu własności szeregów  $Gd_{1-x}Y_xNiSn$  i  $Gd_{1-x}Y_xPdIn$ , w których metal przejściowy typu d- nikiel zastępowano innym metalem typu d- palladem, podjęto próbę utworzenia kolejnych szeregów, tym razem takich, w których metal typu p-cynę, zastępowano indem. Tak jak to miało miejsce w przypadku próbek z cyną, dla układów z indem przeanalizowano ich własności, a tym samym wpływ zamiany cyny –indem.

Proces uzyskania kolejnych związków szeregów z indem okazał się trudniejszy. Szeregi  $Gd_{1-x}Y_xTIn$  ( $T=Ni; Pd$ ) krystalizowały w strukturze heksagonalnej ZrNiAl (P62m). Dla szeregu  $Gd_{1-x}Y_xNiIn$  o strukturze na dyfraktogramach rentgenowskich

związków o koncentracji gadolinu:  $(1-x)=0.1; 0.2; 0.3; 0.5$  i  $0.8$  pojawiły się dodatkowe linie dyfrakcyjne, które nie zniknęły pomimo wielokrotnych i długich w czasie prób wygrzewania (m.in. w temperaturze  $700^{\circ}\text{C}$  przez 168h). Linie te pochodzą głównie od związku  $\text{Ni}_3\text{Y}$  [szczegóły 6.1]. Dla próbek o koncentracjach gadolinu:  $(1-x)=0.1; 0.2$  i  $0.3$  było ich około 30%, a dla koncentracji  $0.5$  i  $0.8$  około 2%. Ze względu jednak na ferromagnetyczny charakter związku  $\text{Ni}_3\text{Y}$  próbki o jego dużej zawartości (około 30%) nie były brane pod uwagę w dalszych badaniach własności magnetycznych.

Dla próbek szeregu  $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{PdIn}$ :  $\text{Gd}_{0.1}\text{Y}_{0.9}\text{PdIn}$  oraz  $\text{Gd}_{0.3}\text{Y}_{0.7}\text{PdIn}$  pojawiła się dodatkowa faza  $\text{In}_2\text{O}_3$  i  $\text{GdInPd}_2$ . Ilości  $\text{In}_2\text{O}_3$  i  $\text{GdInPd}_2$  oszacowano odpowiednio na około 43% i 72%.

Ze względu na magnetyczny charakter dodatkowych faz  $\text{In}_2\text{O}_3$  i  $\text{GdInPd}_2$  próbki te, nie były brane pod uwagę w dalszych analizach własności magnetycznych. Dla obu szeregów z indem można było zauważyć, iż dla układów z zawartością poniżej 50% gadolinu, na dyfraktogramach rentgenowskich zaczęły się pojawiać dodatkowe linie od dodatkowych faz, i „czyste” związki było coraz trudniej otrzymać. Pomimo zamiany niklu palladem odległości pomiędzy sąsiednimi atomami gadolinu (Gd-Gd) były porównywalne. Dla przykładu dla związku  $\text{GdNiIn}$  odległość ta wynosi  $\text{GdNiIn}$   $3.8\text{\AA}$ ; a dla  $\text{GdPdIn}$   $3.9\text{\AA}$ .

Parametry komórki elementarnej dla szeregów  $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiIn}$  i  $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{PdIn}$  nieznacznie malały wraz ze zmianą koncentracji Gd ( $0.94\text{ \AA}$ ) w związku. Dla próbek można było również zauważyć zmniejszanie się objętości komórki elementarnej wraz z obniżaniem zawartości gadolinu (rys.7.3 i 7.5). Wybrane próbki z obu szeregów, tak jak to miało miejsce w przypadku układów z cyną poddano badaniom na magnetometrze SQUID i metodą ESR.

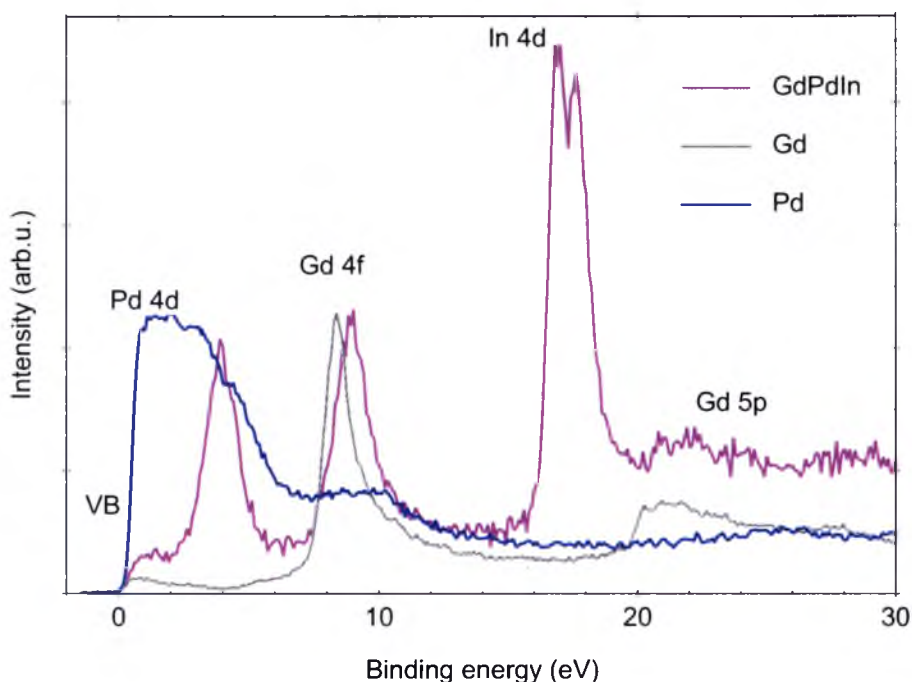
W ramach szeregów  $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiIn}$  i  $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{PdIn}$  badaniom własności magnetycznych poddano próbki o koncentracjach gadolinu:  $(1-x)=1.0; 0.8$  i  $0.5$  [wyjaśnienie na temat wyboru próbek w rozdziałach: 4 i 6 rozprawy]. Związki te, inaczej niż związki z cyną, są ferromagnetykami.  $T_C$ ;  $\theta_p$  i momenty efektywne dla obu szeregów malały wraz ze zmniejszeniem koncentracji gadolinu w związkach. Podstawienie niklu palladem nie powodowało również znaczących różnic w oszacowanych z pomiarów na magnetometrze SQUID parametrach pomiędzy próbkami z niklem i palladem (tab.11 i tab.12). W celu dobrego oszacowania temperatur przejść magnetycznych na podstawie izoterm namagnesowania dla związków z indem wykreślono krzywe Arrota  $M^2(H/M)$ .

Dwa szeregi, w których cynę zastąpiono indem:  $Gd_{1-x}Y_xNiIn$  i  $Gd_{1-x}Y_xPdIn$  poddano badaniom ESR, tak jak to zrobiono dla próbek z cyną. Za ich pomocą próbowano sprawdzić występowanie efektu „wąskiego gardła” w tych związkach. Metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego w ramach szeregów:  $Gd_{1-x}Y_xNiIn$  i  $Gd_{1-x}Y_xPdIn$  przebadano związki o koncentracji gadolinu:  $(1-x)=1.0$  i  $0.5$ . Na podstawie przebiegu zależności  $DH(T)$  oszacowano nachylenie linii rezonansowej  $b[Oe/K]$  dla każdej z próbek (rys.6.34 a i b). Dla próbki  $GdNiIn$  otrzymano wartość parametru linii rezonansowej  $b = 9.4[Oe/K]$ , a dla  $GdPdIn$  wartość parametru linii rezonansowej wyniosła:  $b = 8.5 [Oe/K]$ . Dla wszystkich badanych związków obu szeregów można było zauważyć, że nachylenie linii  $b[Oe/K]$  malało wraz ze spadkiem koncentracji gadolinu w związku, czyli zupełnie inaczej niż to było dla szeregów  $Gd_{1-x}Y_xTSn$  ( $T=Ni; Pd$ ). Dla badanych metodą ESR próbek o 50% koncentracji gadolinu szeregu z indem można to było zaobserwować, a mianowicie: dla próbki  $Gd_{0.5}Y_{0.5}NiIn$  wartość nachylenia linii rezonansowej zmalała do  $b=5.11[Oe/K]$ , a dla  $Gd_{0.5}Y_{0.5}PdIn$  wartość  $b$  wyniosła:  $3.82[Oe/K]$ . Wysokie wartości  $b[Oe/K]$  mogą sugerować, że efekt „wąskiego gardła” nie jest zbyt silny, a „wąskie gardło” jest otwarte już dla  $GdNiIn$  i  $GdPdIn$ . Czynniki  $g$  dla związków z niklem wyrażał się w wartościach około 1.95, a w próbkach z palladem wynosił on około 1.93.

Zastąpienie niklu palladem w ramach szeregu z indem nie powodowało dużych różnic zarówno w strukturze krystalicznej, jak i parametrach uzyskanych z analizy własności magnetycznych takich jak:  $T_c, \mu_{eff}$  oraz w badaniach metodą ESR, a mianowicie w nachyleniu linii rezonansowej  $b[Oe/K]$  i czynnika  $g$ .

Wpływ metalu przejściowego  $d$  na własności badanych próbek można będzie dobrze zaobserwować w badaniach struktury elektronowej i sprawdzeniu różnic na poziomie gęstości stanów, tak jak to miało miejsce dla związków z cyną. Takich wyników nie posiadamy, ale możemy się posłużyć danymi dla związków 1:1:1 z gadolinem i lantanem, tym samym szukając analogii z naszymi próbkami. Procesy relaksacji i efekt „wąskiego gardła” zależą nie tylko od gęstości stanów na poziomie Fermiego ale także od typu elektronów wchodzących do gęstości stanów. Dla  $GdTAI$  ( $Fe, Co, Ni, Rh, Cu$ ) [50],[51],[52],[53],[54] na poziomie gęstości stanów (pasmo walencyjne dla związków z niklem jest bardziej przesunięte w kierunku gęstości stanów (rys.7.4) w porównaniu do próbki z palladem i indem  $GdPdIn$  (rys.3). Do porównania z naszymi próbkami posłużą próbki z palladem oraz próbki z Al, mającym podobne własności do indu. Ponadto, próbki  $GdTAI$  ( $T=Ni, Cu$ ) możemy wykorzystać do analizy,

gdyż posiadają taką samą strukturę krystaliczną (heksagonalna ZrNiAl) jak nasze próbki z indem.

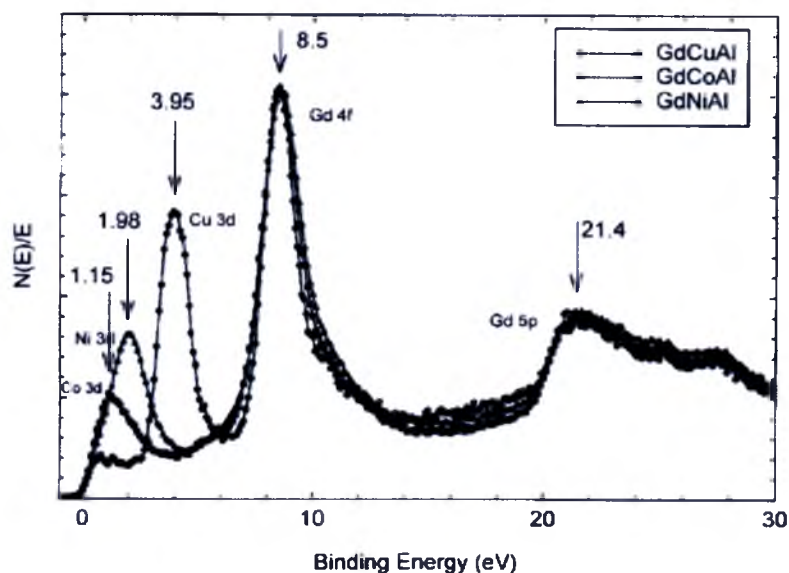


**Rys.7.3** Pasmo walencyjne dla związku GdPdIn. [58].

Pomiary struktury elektronowej w zakresie pasma walencyjnego wykazały wyraźne zmiany linii Pd 4*d* w związkach GdPdIn (rys.7.3) i GdPdSn (rys.7.2) oraz hybrydyzację stanów Pd 4*d* i Gd 5*d*. Hybrydyzacja jest silniejsza dla związku GdPdSn, a co za tym idzie gęstość stanów na poziomie Fermiego jest większa dla tego związku. Zmiany spowodowane są głównie wzrostem gęstości stanów d na poziomie Fermiego. Możemy to również zaobserwować dla związków z lantanem LaCuIn i LaPdIn, gdzie widać, że pik Cu 3*d* (~3.2eV) znajduje się bliżej poziomu Fermiego niż pik Pd 4*d* (~4eV) [59],[60],[61].

Pomiary struktury elektronowej w zakresie pasma walencyjnego dla GdNiAl [51],[52],[53] (rys.7.4) wykazały wyraźne zmiany linii Pd 4*d* w porównaniu z pierwiastkowym palladem oraz hybrydyzację stanów Pd 4*d*, Gd 5*d* oraz Al 3*p*, co może wpływać na oddziaływanie wymienne w związku. Przechodząc od związków z Ni,Co,...,Pd stopniowo rośnie gęstość stanów na powierzchni Fermiego (zauważamy to co dla związków z cyną) oraz nachylenie linii rezonansowej.





**Rys.7.4** Porównanie pasma walencyjnego dla związków GdTAl (T=Ni;Cu i Co) [54].

Pomiary metodą ESR dla związków GdTAl wykazały, że dla związku o największej gęstości stanów na poziomie Fermiego GdCoAl  $b$  wynosi 16.5 [Oe/K], dla związku o mniejszej gęstości stanów GdNiAl  $b=12$  [Oe/K], a dla próbki, dla której gęstość stanów jest niska: GdCuAl w porównaniu do GdCoAl i GdNiAl wartość  $b$  jest równa 3.5 [Oe/K] [54]. Wartość nachylenia linii rezonansowej  $b$  dla GdNiAl jest zbliżona do wartości otrzymanej przez nas dla próbki GdNiIn ( $b=9.4$ [Oe/K]). Próbka GdNiAl podobnie jak nasza, krystalizowała w strukturze heksagonalnej ZrNiAl (P62m). Parametr „wąskiego gardła”  $A=\delta_{eL}/\delta_{eS}$  wzrasta od GdCuAl poprzez GdNiAl i GdCoAl, co jest ściśle powiązane ze strukturą elektronową. Wzrost  $\delta_{eL}$  lub spadek  $\delta_{eS}$  może otwierać „wąskie gardło” [50].

Wzrost gęstości stanów prowadzi do wzrostu sprzężenia spinów Gd z układem elektronów przewodnictwa (CE) i może prowadzić do silniejszego oddziaływania wymiennego między zlokalizowanymi momentami magnetycznymi gadolinu. Wzrost gęstości stanów na poziomie Fermiego powoduje również wzrost szybkości Overhausera  $\delta_{eS}$  (rozdział 3, wzór 34) [50].

Reasumując w obrębie szeregów  $Gd_{1-x}Y_xNiSn$  i  $Gd_{1-x}Y_xPdSn$  oraz  $Gd_{1-x}Y_xNiIn$  i  $Gd_{1-x}Y_xPdIn$  podstawienie niklu palladem nie wpływa zmianę struktury krystalicznej, uporządkowanie magnetyczne, a co za tym idzie parametry uzyskane z pomiarów magnetycznych na magnetometrze SQUID i metodą ESR są porównywalne. Widoczną zmianą, którą możemy zaobserwować pod wpływem zamiany jednego metalu przejściowego typu  $d$  na drugi jest zmiana w gęstości stanów na poziomie Fermiego. Ma to swoje konsekwencje w oddziaływaniu CE z siecią, a mianowicie takie, że elektrony przewodnictwa typu  $d$  o energii bliskiej  $E_F$  mogą otwierać „wąskie gardło”, gdyż silniej oddziałują z siecią niż elektrony typu  $s$  czy  $p$ , o czym będzie mowa później.

Analizując wyniki dla badanych próbek można było zauważyć znaczące różnice pomiędzy szeregami:  $Gd_{1-x}Y_xNiSn$  i  $Gd_{1-x}Y_xPdSn$  oraz  $Gd_{1-x}Y_xNiIn$  i  $Gd_{1-x}Y_xPdIn$ . Zastąpienie niklu palladem powoduje różnice w strukturze krystalicznej, odległościach pomiędzy jonami Gd-Gd, uporządkowaniu magnetycznym, strukturze elektronowej (dane na temat struktury zaczerpnięte z literatury dotyczącej związków 1:1:1 z gadolinem) i nachyleniu linii rezonansowej. Wartość nachylenia linii rezonansowej  $b[Oe/K]$  zmieniła się z niskiej (około  $2[Oe/K]$  dla związków z cyną) na wysoką (około  $9[Oe/K]$ ) a jej zachowanie było przeciwne do tego obserwowanego dla szeregów z cyną.

Biorąc pod uwagę powyższe zmiany spróbuję przedyskutować ich przyczynę. Odległości Gd-Gd w układach z cyną krystalizujących w rombowej strukturze  $TiNiSi$  ( $Pnma$ ) są większe (powyżej  $5\text{\AA}$ ) od odległości pomiędzy gadolinami w związkach struktury heksagonalnej  $ZrNiAl$  (ok  $3.9\text{\AA}$ ).

Zamiana pierwiastków typu  $p$ , a mianowicie cyny z indem, będąca powodem największych zmian również ma swoje podłoże m.in. w różnicach ich położenia w układzie okresowym. Ind leży w grupie 13, a Sn 14, a więc różnią się konfiguracją ostatniej powłoki. Dla Grupy 13, konfiguracja ta przedstawia się:  $ns^2np^1$ , a dla grupy 14:  $ns^2np^2$ . W bloku energetycznym, do którego należą In i Sn elektrony walencyjne obsadzają orbital  $s$  powłoki zewnętrznej  $ns^2$  oraz orbital  $np$ . od  $np^1$  do  $np^6$ .

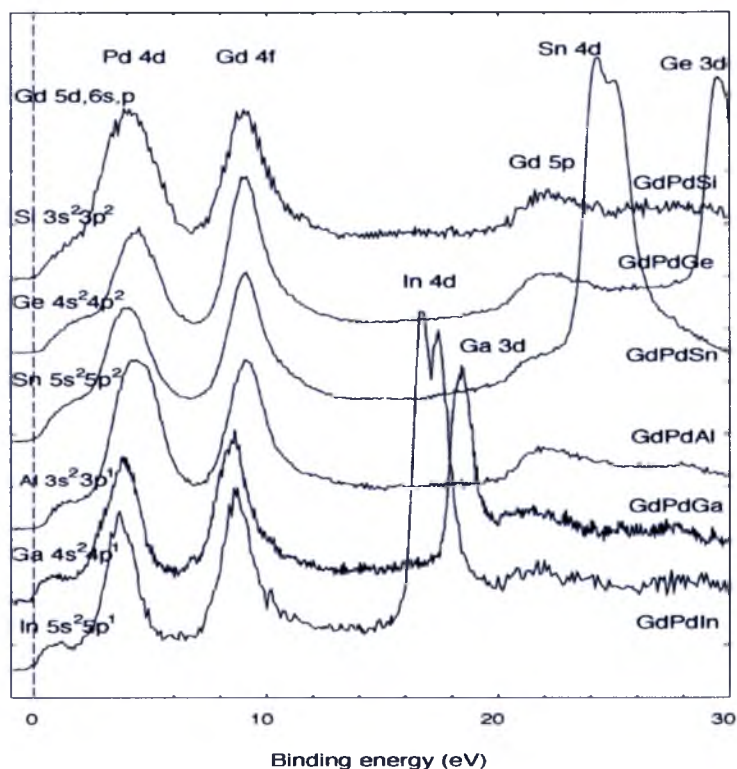
Rozpatrując zmiany struktury krystalicznej i własności magnetycznych pomiędzy szeregami:  $Gd_{1-x}Y_xTSn$  i  $Gd_{1-x}Y_xTIn$  ( $T=Sn,Pd$ ) należy również wziąć pod uwagę zmiany w strukturze elektronowej obydwu szeregów. Takich wyników nie posiadamy, ale możemy się posłużyć wynikami dla związków 1:1:1 z gadolinem:

GdTAl (Fe,Co,Ni,Rh,Cu) i GdPdX (X=In,Ga,Al,Sn,Ge,Si) [50],[51],[52],[53],[54], tym samym szukając analogii z naszymi próbkami.

Procesy relaksacji i efekt „wąskiego gardła” zależą nie tylko od gęstości stanów na poziomie Fermiego ale także od typu elektronów wchodzących do gęstości stanów. Na poziomie gęstości stanów (pasmo walencyjne dla związków z niklem jest bardziej przesunięte w kierunku gęstości stanów (rys.7.2 i 7.3), a zastąpienie indu cyną powoduje silniejszą hybrydyzację stanów Gd *5d* i Pd *4d* dla związków GdPdX. Można zauważyć, że gęstość stanów elektronowych na poziomie Fermiego  $\eta(E_F)$  zależy od metalu przejściowego T. Zarówno dla związków układów GdTAl jak i GdPdX obserwuje się pewną prawidłowość, a mianowicie poruszając się w lewo w układzie okresowym, od wyższej do niższej grupy rośnie gęstość stanów na poziomie Fermiego oraz nachylenie linii rezonansowej b [Oe/K] (*tab.1*). Wzrost gęstości stanów prowadzi do wzrostu sprzężenia spinów Gd z układem elektronów przewodnictwa (CE) i może prowadzić do silniejszego oddziaływania wymiennego między zlokalizowanymi momentami magnetycznymi gadolinu [54].

Pomiary struktury elektronowej w zakresie pasma walencyjnego wykazały wyraźne zmiany linii Pd *4d* w związkach GdPdIn i GdPdSn oraz hybrydyzację stanów Pd *4d* i Gd *5d*. Hybrydyzacja jest silniejsza dla związku GdPdSn, a co za tym idzie gęstość stanów na poziomie Fermiego jest większa dla tego związku.

Pasmo walencyjne GdPdIn wykazuje znaczne zwężenie i odsunięcie stanów Pd *4d* od poziomu Fermiego w porównaniu z pierwiastkowym Pd. Na rysunku 7.5 przedstawiono wyniki badań XPS dla związków GdPdX (X=In,Ga,Al.,Sn,Ge,Si) otrzymane przez [51].



**Rys.7.5** Porównanie pasm walencyjnych dla związków  $GdPdX$  ( $X=In, Ga, Al, Sn, Ge, Si$ ) [51].

W zależności od elementu  $X$  można było obserwować zmiany przy poziomie Fermiego. Idąc od grupy IV A (Si, Ge, Sn) do grupy III A (Al, Ga, In) można zauważyć wzrost gęstości stanów na poziomie Fermiego, tak jak to było w przypadku związków grupy  $GdNiAl$ , wcześniej omówionych. Wzrost  $\eta(E_F)$  powoduje wzrost prędkości relaksacji Overhausera  $\delta_{es}$ . Dla związków  $GdPdX$  wkład  $d$  elektronów do gęstości stanów na poziomie Fermiego jest podobny dla każdego związku (rys.7.5), podczas gdy główny wkład powiązany jest z  $s$  i  $p$  elektronami wzrastającymi wraz ze wzrostem liczby  $p$  elektronów „wprowadzonych” do badanych związków poprzez element  $X$ . Elektrony przewodnictwa typu  $d$  o energii bliskiej  $E_F$  silniej oddziałują z siecią niż elektrony  $s$  i  $p$ . Można więc przypuszczać, że elektrony  $s$  i  $p$  zwiększają szybkość relaksacji do układu jonów zlokalizowanych ( $Gd^{3+}$ ) podczas gdy  $d$  elektrony zwiększają szybkość relaksacji do sieci.

Dla układów  $Gd_{1-x}Y_xNiSn$  i  $Gd_{1-x}Y_xPdSn$  mieliśmy do czynienia z otwieraniem „wąskiego gardła” poprzez obniżanie koncentracji gadolinu w związkach. Parametry  $b[Oe/K]$  wynosiły około  $2[Oe/K]$  i rosły, aż do momentu otwarcia „wąskiego gardła”. Energia mogła łatwo przepływać od jonów Gd do sieci poprzez elektrony przewodnictwa, co było spowodowane dużą prawie niezależną od koncentracji gęstością stanów spowodowaną prawdopodobnie hybrydyzacją stanów  $d$  Gd, Y oraz Pd i Ni. (co możemy jedynie przypuszczać, gdyż nie mamy badań struktury elektronowej dla szeregów z cyną). Zachowanie próbek z indem było zupełnie przeciwne. Nachylenie linii rezonansowej równe było około  $9 [Oe/K]$  i malało wraz ze zmniejszaniem się koncentracji gadolinu.

Spróbujmy zatem założyć, że „wąskie gardło” będzie już otwarte dla związków 1:1:1 :  $GdNiIn$  i  $GdPdIn$  co mogłoby tłumaczyć fakt, wysokiego nachylenia linii rezonansowej  $b[Oe/K]$ . Jego wartość i zachowanie przedyskutuję poniżej.

Jak już wspomniano wcześniej gęstość stanów na poziomie Fermiego  $\eta(E_F)$  wzrasta w zależności od położenia pierwiastka w układzie okresowym, czyli dla indu będzie ona większa niż dla cyny. Wraz ze wzrostem  $\eta(E_F)$  zwiększa się szybkość Overhausera :  $\delta_{eS} = (16\pi^2/3\hbar)cS(S+1)\eta(E_F)J_{Se}$  (wzór 34, rozdział 3), która zależna jest od koncentracji jonu magnetycznego ( $Gd^{3+}$ ). Szybkość relaksacji  $\delta_{eS}$  maleje wraz ze spadkiem koncentracji gadolinu zarówno w szeregu z cyną, jak i indem.

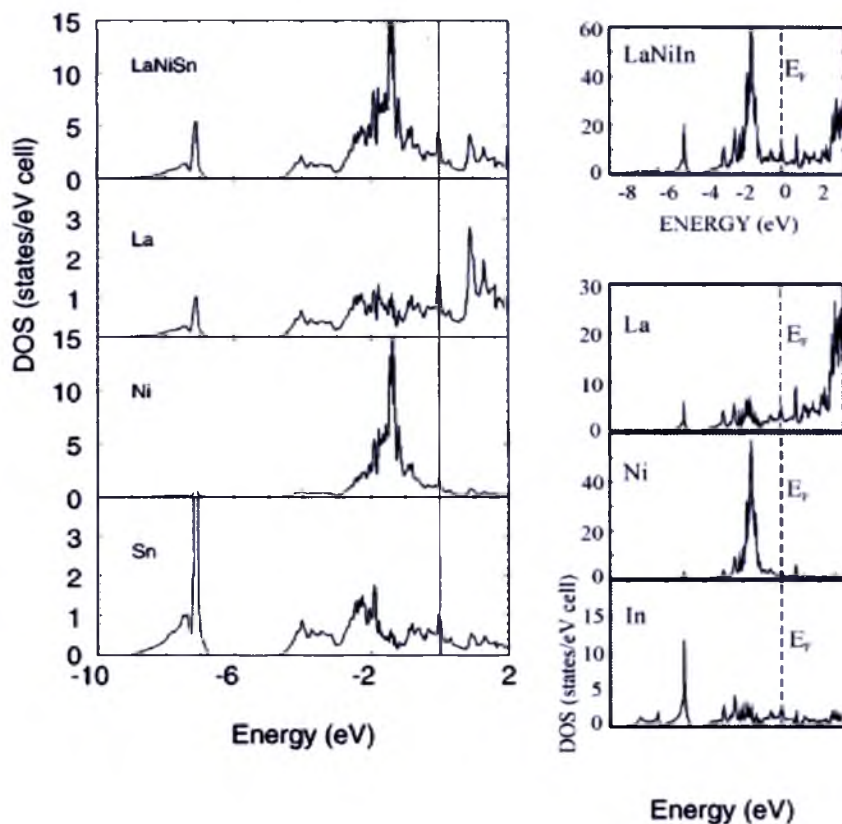
Stosunkowo wysoka wartość nachylenia linii rezonansowej  $b[Oe/K]$  dla szeregów:  $Gd_{1-x}Y_xNiIn$  i  $Gd_{1-x}Y_xPdIn$  maleje wraz ze zmniejszeniem się koncentracji gadolinu. Prawdopodobnie w tych układach „wąskie gardło” jest otwarte. Jeśli „wąskie gardło” jest otwarte to parametr „wąskiego gardła”  $A = \delta_{eL} / \delta_{eS}$  jest większy lub równy 1, co prowadzi do zależności :  $A = \delta_{eL} / \delta_{eS} \gg 1 \Rightarrow \delta_{eL} \gg \delta_{eS}$ , czyli braku efektu „wąskiego gardła”. W takim przypadku energia przepływa swobodnie z układu spinów zlokalizowanych (S) poprzez elektrony przewodnictwa (CE) do sieci (L), a nachylenie linii rezonansowej - nachylenie Korringi można opisać zależnością (wzór 44, rozdział 3) :  $b_K = [\eta(E_F)J_{Se}]^2 4\pi k_B / (g\mu_B)$ . W związkach z indem ciekawy jest fakt zmniejszania się wartości nachylenia linii rezonansowej wraz ze spadkiem koncentracji gadolinu. Dla  $GdNiIn$   $b$  wynosi:  $9.4 [Oe/K]$ , a dla  $Gd_{0.5}Y_{0.5}NiIn$   $b$  jest równe:  $5.11 [Oe/K]$ , natomiast dla  $GdPdIn$   $b=8.5 [Oe/K]$ , a dla  $Gd_{0.5}Y_{0.5}PdIn$   $b=3.82 [Oe/K]$ .

Warte przedyskutowania jest to co może być przyczyną zmian nachylenia linii rezonansowej  $b [Oe/K]$  w tych związkach, skoro dla otwartego „wąskiego gardła”, które

zakładamy, parametr  $b$  [Oe/K] nie powinien się zmieniać wraz z koncentracją (nie jest zależny od koncentracji). Tak było dla związków z cyną, dla których po otwarciu „wąskiego gardła”  $b$  było duże (8 [Oe/K]) i nie zmieniało się już. W celu wyjaśnienia spróbowano, korzystając z wzoru 44 na nachylenie Korringi (rozdział 3) sprawdzić zmiany iloczynu  $\eta(E_F)J_{Se}$ . Zakładając, że „wąskie gardło” jest otwarte dla związków z indem za  $b_K$  przyjęto wartości : 9.4 [Oe/K] dla  $GdNiIn$ ; 5.11 [Oe/K] dla  $Gd_{0.5}Y_{0.5}NiIn$ ; oraz 8.5 [Oe/K] dla  $GdPdIn$  i 3.82 [Oe/K] dla  $Gd_{0.5}Y_{0.5}PdIn$  i sprawdzono  $\eta(E_F)J_{Se}$ .

Dla związku  $GdNiIn$   $[\eta(E_F)J_{Se}]$  wynosi:  $9.8 \times 10^{-3}$  ; a dla  $Gd_{0.5}Y_{0.5}NiIn$   $[\eta(E_F)J_{Se}]$  wynosi:  $5.3 \times 10^{-3}$  czyli widać, że iloczyn ten zmienia się wraz ze spadkiem gadolinu w związkach. Tak samo jest dla próbek z palladem, dla których  $[\eta(E_F)J_{Se}]$  wynosi:  $8.8 \times 10^{-3}$  dla  $GdPdIn$  i  $3.98 \times 10^{-3}$  dla związku  $Gd_{0.5}Y_{0.5}PdIn$ . Dla związków z cyną zakładaliśmy, że iloczyn ( $\eta(E_F)J_{Se}$ ) nie zmienia się wraz z obniżaniem koncentracji gadolinu (model sztywnego pasma). Dla układów z indem, jak widać, nie możemy tego założyć. Wysoka wartość nachylenia linii rezonansowej dla związków z indem może być spowodowana różnicą w wartości iloczynu  $[\eta(E_F)J_{Se}]$ , albo inną wartością całki wymiany  $J_{Se}$  [*sama  $J_{Se}$  jest trudna do oszacowania, co zostało omówione w rozdziale 3 rozprawy*]. Jedyne dane literaturowe na temat obliczeń struktury elektronowej dla tego typu związków, a mianowicie :  $LaNiSn$  i  $LaNiIn$  (rys.7.6) [56] i [62] będą przydatne do potwierdzenia tych tez.





**Rys.7.6** Obliczenia struktury elektronowej dla LaNiSn [56] i dla LaNiIn [62].

Obliczenia struktury elektronowej dla związków LaNiX (X=Sn,In) wykazały, że całkowita gęstość stanów na poziomie Fermiego dla LaNiSn wynosi: 1.49 stany/eV f.u [56], natomiast dla związku LaNiIn wartość ta równa jest : 8.42 stany/eV f.u [62]. Można przypuszczać, że wysoka wartość nachylenia linii rezonansowej  $b[\text{Oe/K}]$  mogłaby być spowodowana różnicą w całkowitej gęstości stanów na poziomie Fermiego pomiędzy próbkami z cyną i indem.

Reasumując przyczyną różnic między szeregami z cyną i indem może być różnica w iloczynie  $[\eta(E_F)J_{se}]$  albo w całości wymiany  $J_{se}$  albo, jak powyżej całkowitej gęstości stanów na poziomie Fermiego.

## Wnioski

- Otrzymano cztery nowe szeregi związków międzymetalicznych:  $Gd_{1-x}Y_xNiSn$ ;  $Gd_{1-x}Y_xPdSn$  oraz  $Gd_{1-x}Y_xNiIn$  i  $Gd_{1-x}Y_xNiIn$ , których własności magnetyczne badano w szerokim zakresie temperatur przy pomocy magnetometru SQUID oraz metodą elektronowego rezonansu magnetycznego (ESR).
- Związki szeregów:  $Gd_{1-x}Y_xNiSn$  i  $Gd_{1-x}Y_xPdSn$  krystalizowały w strukturze rombowej typu  $TiNiSi$  (Pnma), natomiast związki szeregu  $Gd_{1-x}Y_xNiIn$  i  $Gd_{1-x}Y_xPdIn$  w strukturze heksagonalnej  $ZrNiAl$  (P62m).
- Dla wybranych, jednofazowych związków szeregów:  $Gd_{1-x}Y_xNiSn$ ;  $Gd_{1-x}Y_xPdSn$  oraz  $Gd_{1-x}Y_xNiIn$  i  $Gd_{1-x}Y_xNiIn$  wyznaczono takie charakterystyczne wielkości jak: temperatury przejścia Curie i Neela ( $T_c$  [K];  $T_N$  [K]; momenty efektywne ( $\mu_{eff}$  [ $\mu_B/Gd$ ]) oraz izotermy namagnesowania. Związki:  **$Gd_{1-x}Y_xNiSn$  i  $Gd_{1-x}Y_xPdSn$**  są antyferromagnetykami, a  **$Gd_{1-x}Y_xNiIn$  i  $Gd_{1-x}Y_xNiIn$**  ferromagnetykami.
- Stosując jeden z dostępnych modeli teoretycznych opisany w rozdziale 3 przeprowadzono ilościową analizę uzyskanych wyników ESR dla szeregu  **$Gd_{1-x}Y_xNiSn$** . Związki  $GdPdSn$  ( $b=1.75$  [Oe/K]) i  $GdNiSn$  ( $b=1.5$  [Oe/K]) charakteryzował silny efekt „wąskiego gardła”. Dla związków szeregu  **$Gd_{1-x}Y_xNiSn$**  „wąskie gardło” zostało całkowicie otwarte, kiedy w próbce pozostał:  $(1-x)=0.01$  gadolinu. Dla badanych próbek udało się oszacować wartość iloczynu gęstości stanów na poziomie Fermiego i całki wymiany spin-elektrony przewodnictwa ( $\eta(E_F) \times J_{se}$ ) =  $9.59 \times 10^{-3}$ ; szybkość relaksacji  $\delta_{eS}$  i  $\delta_{eL}$  oraz parametr „wąskiego gardła”  $A$ .
- W związkach szeregu  **$Gd_{1-x}Y_xPdSn$**  wartości parametru nachylenia linii rezonansowej  $b$ [Oe/K] zmieniały się wraz ze zmniejszeniem koncentracji gadolinu [tab.7,rozdział 5]. Dla szeregu z palladem nie można było dokładnie określić momentu otwarcia „wąskiego gardła” gdyż nie udało się otrzymać związków o koncentracjach mniejszych niż  $(1-x) = 0.1$ .



- Wysokie wartości nachylenia linii rezonansowej dla próbek :  $\text{GdNiIn}$  i  $\text{GdPdIn}$  oraz dla  $\text{Gd}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{NiIn}$  ( $b=5.11$  [Oe/K]) i  $\text{Gd}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{PdIn}$  ( $b=3.82$  [Oe/K]) mogłyby sugerować, że „wąskie gardło” zostało już dla nich całkowicie otwarte. Dla obu szeregów:  **$\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiIn}$**  i  **$\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{PdIn}$**  można było zauważyć, że nachylenie linii  $b[\text{Oe/K}]$  wzrastało wraz ze spadkiem koncentracji, czyli zupełnie odwrotnie niż dla szeregów z cyną.
- Wysoka wartość nachylenia linii rezonansowej dla związków z indem może być spowodowana:
  - różnicą w wartości iloczynu  $[\eta(E_F)J_{Se}]$ ;
  - inną wartością całki wymiany  $J_{Se}$  dla związków z indem;
  - lub inną wartością całkowitej gęstości stanów na poziomie Fermiego.

Na tym etapie badań trudno jest jednoznacznie rozstrzygnąć, który mechanizm jest odpowiedzialny za zmiany w szeregach z indem.

Założone cele pracy zostały zrealizowane.

## Bibliografia

- [1] A. Szytuła, J. Leciejewicz: *Handbook of Crystal Structures and Magnetic Properties of Rare Earth Intermetallics*, CRC Press, Boca Raton, 1994
- [2] A. E. Dwight: *Journal of the Less-Common Metals*, **93**, (1983), 411-413
- [3] Ch. Routsis, J. K. Yakinthos: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **98**, (1991), 257-260
- [4] Y. Andoh, M. Kurisu, S. Kawano, I. Oguro: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **177-181**, (1998), 1063-1064
- [5] K. Mateja-Kaczmarek: *Journal of Alloys and Compounds* **442**, (2007), 189-190
- [6] J. Sakurai, Y. Yamaguchi, K. Mibu: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **84**, (1990), 157-161
- [7] E. Zipper, *Phys. F Met. Phys.* **12**, (1982), 3123-29
- [8] K. H. J. Bushow, *Rep. Prog. Phys.*: **40**, (1977), 1178
- [9] H. R. Kirchmayr, C. A. Poldy, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*: **8**, (1978), 1-42
- [10] J. A. Campbell, *J. Phys. F: Metal Phys.* **2**, (1972) L47
- [11] S. S. Brooks, L. Nordström, B. Johansson, *J. Phys. Condens. Matter*. **3**, (1991) 2357
- [12] C. Robert O'Handley, *Modern Magnetic Materials and Applications*, John Wiley & Sons Inc., 2000
- [13] S. A. Altszuler, B. M. Kozyriew *Elektronowy rezonans paramagnetyczny* PWN 1965
- [14] J. Szade, M. Neumann, *J. Phys.: Condens. Matter*. **11**, (1999) 3887
- [15] D. Rossi, R. Marazza and R. Ferro, *Journal of the Less-Common Metals* **107**, (1985), 99-104
- [16] F. Merlo, M. L. Formasini, S. Cirafici, F. Canepa, *Journal of alloys and compounds*, **267**, (1998), L12-L13
- [17] Yu B. Tyvanchuk, Ya. M. Kalyczak, Ł. Gondek, M. Rams, A. Szytuła, Z. Tomkowicz, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **277**, (2004), 368-378
- [18] M. Bałanda et al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **247**, (2002) 345-354
- [19] S. A. Altszuler, *Elektronowy rezonans paramagnetyczny*, PWN, Wa-wa 1966

- [20] J. Stankowski, W. Hilczer: *Pierwszy krok ku radiospektroskopii rezonansów magnetycznych*, OWN, Poznań 1994
- [21] I. Bójko, *Wstęp do elektronowego rezonansu paramagnetycznego*, Warszawa, PWN 1982
- [22] A. Oleś: *Metody doświadczalne fizyki ciała stałego*, WNT 1999
- [23] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin *Fizyka ciała stałego*, PWN, Warszawa 1986
- [24] M. Symons, *Spektroskopia EPR w chemii i biochemii*, PWN, Warszawa 1987
- [25] R. H. Taylor *Magnetic ions in metals* Taylor&Francis 1977
- [26] D. J. Newmann, W. Urban, *Interpretation of S-state ion EPR spectra*, Advances in Physics, **24**, (1975), 793
- [27] J. Winter: *Magnetic resonance in metals*, Oxford University Press, New York 1971
- [28] R. H. Taylor: *ESR of magnetic ions in metals experimental review*, Adv.Phys. **24** (1975), 681-790
- [29] K. Mateja-Kaczmarek *Wpływ metali przejściowych na własności fizyczne i strukturę elektronową związków międzymetalicznych  $RT_2X_2$  ( $R=Gd,Ce$ ;  $T=$ metale typu d;  $X=Si,Ge,Sn,Sb$ )*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego Katowice 1997
- [30] K. Mateja-Kaczmarek *Wpływ domieszek grup 3d na ESR i własności magnetyczne związku  $GdAl_2$*  praca doktorska Katowice, 1986
- [31] A. Abragam, B. Bleaney *Electron paramagnetic resonance of transition metals*, Clarendon Press, Oxford 1970
- [32] Z. Bojarski, E. Łągiewka, *Rentgenowska analiza strukturalna*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice 1995
- [33] Dokumentacja dyfraktometru Siemens D 5000
- [34] Featuring Quantum Design's magnetic property measurement system / dokumentacja SQUID MPMS QD XL-7.
- [35] Dokumentacja ESR Radioman
- [36] W. Kraus, G. Noltze, *2000 Powder Cell for Windows 2.4*, Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, Niemcy
- [37] F. A. Schmidt, O. O. McMaters. *Journal of Less-Common Met.* **15**, (1968), 1-11
- [38] L. Skolozdra et.al *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR, Seria B. Geol. Khim. Biol. Nauki*, **12**, (1986) 51
- [39] C. Shenton-Taylor, J. A. Duffy, J. W. Taylor, C. A. Steer, D. N. Timms, M. J. Cooper, L. V. Blaauw, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, (2007), 186208

- [40] P. Mohn, *Magnetism in the Solid State*, An Introduction, Springer, Berlin-Heidelberg, **134**, (2006), 139-145
- [41] E. Talik, J. Kusz, W. Hofmeister, M. Molak, M. Skutecka, M. Klimczak, *J. Alloys and Comp.* **423**, (2006), 47-51
- [42] K. Kaczmarska, J. Pierre, A. Ślebarski, A. Starczewska, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **127**, (1993), 151-158
- [43] E. Kwapulińska, K. Kaczmarska, A. Szytuła, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **73**, (1998), 65-68
- [44] K. Kaczmarska, E. Kwapulińska, J. *Less-Common Metals* **166**, (1990), 1-6
- [45] J. F. Schmith, D. A. Hansen, *Acta Crystallographica*, **19**, (1965), 1019-1024
- [46] A. E. Dwight, C. W. Himball, *Journal of the Less-Common metals* **127**, (1987) 179-182
- [47] J. W. Taylor, H. Capellmann, K.-U. Neumann, K. R. A. Ziebeck, *Eur. Phys. J. B* **16**, (2000), 233-239
- [48] M. J. Parsons, J. Crangle, K.-U. Neumann, K. R. A. Ziebeck, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **184**, (1998) 184-192
- [49] V. V. Romaka, D. Gignoux, D. Fruchart, L. Romaka, Yu. Gorelenko, *Journal of Alloys and Compounds*, **454**, (2008), 5-9
- [50] J. Jarosz, E. Talik, *Journal of Alloys and Compounds*, **317-318** (2007) 385-389
- [51] J. Jarosz, E. Talik, *Journal of Alloys and Compounds*, **423** (2006) 52-54
- [52] E. Talik, J. Kusz, W. Hofmeister, M. Matlak, M. Skutecka, M. Klimczak, *Journal of alloys and compounds*, **423** (2006) 47-51
- [53] E. Talik, M. Skutecka, J. Kusz, H. Böhm, J. Jarosz, T. Mydlarz, A. Winiarski, *Journal of Alloys and Compounds*, **325**, (2001), 42-49
- [54] E. Talik, M. Skutecka, J. Kusz, H. Böhm, J. Jarosz, T. Mydlarz, A. Winiarski, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **208**, (2000), 169-180
- [55] K. Łątka, E. A. Görlich, W. Chajec, R. Kmiec, A. W. J. Pacyna, *Journal of Alloys and Compounds*, **262-263**, (1997), 108-113
- [56] A. Ślebarski, A. Jezierski, S. Mähl, M. Neumann, G. Borstel, *Phys. Rev. B*, **56**, (1997), 7245-7254
- [57] V. V. Romaka, E. K. Hlil, L. Romaka, D. Fruchart, A. Horyn, *Chemistry of metals and alloys* **1**, (2008), 298-302

- [58] M.Skutecka, *Struktura elektronowa i własności magnetyczne monokryształów RTX (R-ziemia rzadka, T-metal przejściowy, X-metal sp)*, rozprawa doktorska pod kierunkiem prof dr hab.E.Talik, Katowice 2004
- [59] A.Szytuła, Yu.Tyvanchuk, Ya.Kalychak, A.Winiarski, B.Penc, A.Zarzycki, *Journal of Alloys and Compounds*, **442**, (2007), 279-281
- [60] Ł.Wasyłkowicz, A.Jeziński, A.Szytuła, B.Penc, *Materials Science-Poland*, **25**, (2007), 1229-1234
- [61] A.Szytuła, Ya.M.Kalychak, Yu.Tyvanchuk, B.Penc, A.Winiarski, *Materials Science-Poland*, **26**, (2008), 1061-1067
- [62] A.Jeziński et.al, *Journal of Alloys and Compounds*, **404-406**, (2005), 204-207
- [63] Einstein, A. & Ehrenfest, P. Quantentheoretische Bemerkungen zum Experiment von Stern und Gerlach. *Zeitschrift für Physik*, **11**, (1922), 31–34
- [64] J.W.C. de Vries, R.C. Thiel, K.H.J. Buschow, *J. Less-Common Met.* **111**, (1985), 313.
- [65] D.T.Adroja, S.K.Malik, *Physical Review B*, **45**, (1992), 779-785

## Spis tabel i rysunków

### Rozdział 1 Własności metali ziem rzadkich oraz ich związków

Rys.1.1	Widmo XPS pasma walencyjnego gadolinu	6
Rys.1.2	Przebieg zmian oddziaływań pomiędzy dwoma jonami w zależności od odległości R	8
Rys.1.3	Schemat zależności gęstości stanów elektronów $3d$ ze spinem w górę $N(E)\uparrow$ i w dół $N(E)\downarrow$ w skali energii dla trzech przypadków	10
Rys.1.4	Schematyczna ilustracja oddziaływania spin-orbita w atomach RE i antyferromagnetycznego oddziaływania między spinowymi momentami RE i TM	12
Rys.1.5	a) zależność $\chi(T)$ dla GdNiSn zmierzona w polu magnetycznym 3kOe; b) krzywa namagnesowania. Wykres w okienku pokazuje namagnesowanie do 150kOe w temperaturze 2 K	13
Rys.1.6	Zależność szerokości linii rezonansowej DH[Oe] od temperatury T[K] dla związków GdNiSn (a) oraz GdPdSn (b)	14
Rys.1.7	Przebieg oporu (a) i namagnesowania (b) dla związku GdNiIn	15
Rys.1.8	Zależność temperaturowa $\chi^1$ oraz $\chi^{11}$ (1 i 20Oe) i podatność DC (1kOe) dla GdPdIn	16

### Rozdział 2 Podstawy elektronowego rezonansu spinowego (ESR)

Rys.2.1	Precesja momentu magnetycznego $\underline{\mu}$ z częstotścią Larmora $\omega$ wokół stałego pola magnetycznego $\underline{H}_i$ .	18
Rys.2.2.	Rozszczepienie najniższego poziomu energetycznego gadolinu (III) przez pole magnetyczne na 8 oddzielnych poziomów energetycznych	19
Rys.2.3	Rozszczepienie poziomu energetycznego atomu wodoru o $n=1$ w polu magnetycznym.	20
Rys.2.4	Rozszczepienie w polu jądra o spinie $I=1$ dla struktury nadsubtelnej	21
Rys.2.5	Krzywe Gaussa i Lorentza	23

### Rozdział 3 Elektronowy rezonans spinowy (ESR) na zlokalizowanych momentach magnetycznych w metalach

Rys.3.1	Możliwe rodzaje oddziaływań pomiędzy układami spinów zlokalizowanych (S) oraz elektronów przewodnictwa (CE) z siecią (L) dla przypadku jonu $Gd^{3+}$ .	27
---------	---	----

### Rozdział 4 Techniki eksperymentalne

Rys.4.1	Schemat blokowy dyfraktometru polikrystalicznego	33
Rys.4.2	Schemat blokowy spektrometru mikrofalowego	36

### Rozdział 5 Charakterystyka związków $Gd_{1-x}Y_xTM$ (T=Ni;Pd; M=Sn)

Rys.5.1	Struktura rombową typu TiNiSi	38
Rys.5.2	Dyfraktogram dla związku GdNiSn wraz z zaznaczonymi wskaźnikami płaszczyzn $hkl$ .	39
Tab.1	Parametry sieciowe dla $Gd_{1-x}Y_xNiSn$	40
Rys.5.3	Zależność objętości komórki elementarnej od koncentracji gadolinu dla szeregu $Gd_{1-x}Y_xNiSn$ .	41
Rys.5.4	Dyfraktogram dla związku GdPdSn i $Gd_{0.3}Y_{0.7}PdSn$ wraz z zaznaczonymi wskaźnikami płaszczyzn $hkl$ .	42
Tab.2	Parametry sieciowe dla $Gd_{1-x}Y_xPdSn$ .	43
Rys.5.5	Zależność parametrów sieci $a$ , $b$ i $c$ od koncentracji gadolinu dla szeregu $Gd_{1-x}Y_xPdSn$	43
Rys.5.6	Zależność objętości komórki elementarnej od koncentracji gadolinu dla szeregu $Gd_{1-x}Y_xPdSn$ .	44
Rys.5.7	Temperaturowa zależność podatności magnetycznej AC dla GdNiSn.	45

<b>Rys.5.8</b> Zależność namagnesowania i odwrotności podatności magnetycznej w polu magnetycznym o indukcji $B=1\text{ T}$ dla $\text{GdNiSn}$	46
<b>Rys.5.9</b> Temperaturowa zależność podatności magnetycznej AC dla $\text{Gd}_{0.1}\text{Y}_{0.9}\text{NiSn}$	47
<b>Rys.5.10</b> Temperaturowa zależność namagnesowania i odwrotności podatności w polu $B=1\text{ T}$ dla $\text{Gd}_{0.1}\text{Y}_{0.9}\text{NiSn}$	47
<b>Tab.3</b> Wartości uzyskane z temperaturowych zależności podatności i odwrotności podatności dla $\text{GdNiSn}$ i $\text{Gd}_{0.1}\text{Y}_{0.9}\text{NiSn}$ .	48
<b>Rys.5.11</b> Zależność szerokości linii rezonansowej $DH[\text{Oe}]$ od temperatury dla $\text{GdNiSn}$ .	49
<b>Rys.5.12</b> Zależność szerokości linii $DH[\text{Oe}]$ od temperatury dla związków szeregu $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ .	50
<b>Rys.5.13 a i b.</b> Zależność parametru $b[\text{Oe/K}]$ od stężenia gadolinu w szeregu $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ .	50
<b>Rys.5.14</b> Zależność czynnika $g$ od stężenia $\text{Gd}$ w badanym szeregu $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$ .	51
<b>Tab.4</b> Wartości obliczone na podstawie badań ESR dla szeregu $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$	52
<b>Tab.5</b> Obliczone parametry ESR dla szeregu $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}$	53
<b>Rys.5.15</b> Zależność temperaturowa podatności AC z zaznaczoną temperaturą przejścia magnetycznego $T_N$ równą $15.6\text{ K}$ dla $\text{GdPdSn}$	55
<b>Rys.5.16</b> Zależność namagnesowania względem temperatury i odwrotności podatności dla $\text{GdPdSn}$ w polu $B=1\text{ T}$ .	55
<b>Rys.5.17</b> Izotermy namagnesowania w okolicy przejścia magnetycznego dla $\text{GdPdSn}$ .	
<b>Rys.5.18</b> Pomiar zależności temperaturowej podatności magnetycznej AC dla związku o koncentracji gadolinu: $(1-x) = 0.8$ .	56
<b>Rys. 5.19</b> Namagnesowanie względem temperatury i odwrotność podatności DC w polu magnetycznym o indukcji $B=1\text{ T}$ dla $\text{Gd}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{PdSn}$ .	57
<b>Rys.5.20</b> Izotermy namagnesowania dla temperatur $5\text{ K} \div 300\text{ K}$ dla $\text{Gd}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{PdSn}$ .	57
<b>Rys.5.21</b> Zależność temperaturowa podatności magnetycznej AC dla $\text{Gd}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{PdSn}$	58
<b>Rys.5.22</b> Namagnesowanie w zależności od temperatury w polu $B$ o indukcji $1\text{ T}$ oraz odwrotność podatności magnetycznej dla $\text{Gd}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{PdSn}$ .	59
<b>Rys.5.23</b> Izotermy namagnesowania dla temperatur: $2\text{ K}, 5\text{ K}, 7\text{ K}, 8\text{ K}$ i $10\text{ K}$ oraz $100\text{ K}$ i $300\text{ K}$ dla $\text{Gd}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{PdSn}$ .	60
<b>Rys.5.24</b> Zależność temperaturowa podatności magnetycznej AC dla związku o koncentracji gadolinu : $(1-x) = 0.3$ .	61
<b>Rys.5.25</b> Namagnesowanie odwrotność podatności w polu magnetycznym o indukcji $B=1\text{ T}$ dla $\text{Gd}_{0.3}\text{Y}_{0.7}\text{PdSn}$ .	61
<b>Rys.5.26</b> Izotermy namagnesowania dla temperatur $2\text{ K}, 4\text{ K}, 5\text{ K}$ i $6\text{ K}$ oraz $100\text{ K}$ i $300\text{ K}$ dla $\text{Gd}_{0.3}\text{Y}_{0.7}\text{PdSn}$	62
<b>Rys.5.27</b> Zależność temperaturowa podatności AC dla związku o koncentracji gadolinu : $(1-x)=0.3$ .	63
<b>Rys.5.28</b> Namagnesowanie i odwrotność podatności magnetycznej w polu o indukcji $B = 1\text{ T}$ dla $\text{Gd}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{PdSn}$ .	63
<b>Rys.5.29</b> Izotermy namagnesowania dla $\text{Gd}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{PdSn}$ w temperaturach $2\text{ K}$ do $4\text{ K}$ oraz $200\text{ K}$ i $300\text{ K}$ .	64
<b>Rys.5.30</b> Namagnesowanie w polu o indukcji $B=1\text{ T}$ dla związków o koncentracjach gadolinu: $(1-x) = 1; 0.8; 0.5; 0.3$ i $0.2$ szeregu $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{PdSn}$ .	64
<b>Tab. 6</b> Parametry wyznaczone na podstawie badań magnetycznych zależności temperaturowej podatności i odwrotności podatności dla badanych próbek szeregu $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{PdSn}$ .	65
<b>Rys.5.31</b> Zależność $T_N[\text{K}]$ od koncentracji $\text{Gd}$ dla szeregu $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{PdSn}$ .	65
<b>Rys.5.32</b> Zależność szerokości linii rezonansowej $DH[\text{Oe}]$ względem temperatury dla badanych związków szeregu $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{PdSn}$ .	66
<b>Rys.5.33</b> Zależność parametru $b[\text{Oe/K}]$ od stężenia $\text{Gd}$ w badanym szeregu $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{PdSn}$ .	67
<b>Rys.5.34</b> Zależność czynnika $g$ od stężenia $\text{Gd}$ w badanym szeregu $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{PdSn}$	68
<b>Tab. 7</b> Parametry wyznaczone na podstawie pomiarów ESR dla badanych związków szeregu $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{PdSn}$ .	68
<b>Tab.8</b> Parametr „wąskiego gardła” dla próbek szeregu $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{PdSn}$ .	70

## Rozdział 6 Charakterystyka związków $Gd_{1-x}Y_xTM$ ( $T=Ni,Pd$ ; $M=In$ )

<b>Rys.6.1</b> Struktura krystaliczna ZrNiAl	73
<b>Rys.6.2</b> Dyfraktogram dla związku GdNiIn i $Gd_{0.3}Y_{0.7}NiIn$ wraz z zaznaczonymi wskaźnikami płaszczyzn ( $hkl$ ). W prawym górnym rogu pokazano dyfraktogramy dla obu związków w zakresie $2\theta = 25-40$ .	75
<b>Tab.9</b> Parametry sieciowe dla $Gd_{1-x}Y_xNiIn$	75
<b>Rys.6.3</b> Zależność objętości komórki elementarnej od koncentracji gadolinu dla $Gd_{1-x}Y_xNiIn$ .	76
<b>Rys.6.4</b> Dyfraktogram dla związku $Gd_{0.3}Y_{0.7}PdIn$ wraz z zaznaczonymi wskaźnikami płaszczyzn ( $hkl$ ).	77
<b>Tab.10</b> Stałe sieci dla $Gd_{1-x}Y_xPdIn$	
<b>Rys.6.5</b> Zależność objętości komórki elementarnej od koncentracji gadolinu w związku dla $Gd_{1-x}Y_xPdIn$ .	78
<b>Rys.6.6</b> Zależność temperaturowa podatności magnetycznej AC dla związku GdNiIn.	80
<b>Rys.6.7</b> Zależność namagnesowania względem temperatury i odwrotność podatności w polu magnetycznym o indukcji $B=1T$ dla GdNiIn.	81
<b>Rys.6.8</b> Izotermy namagnesowania dla związku GdNiIn	82
<b>Rys.6.9</b> Krzywe Arrota dla GdNiIn w zakresie temperatur: 80K, 90K, 100K i 110K wraz z wyraźnie zaznaczoną krzywą w 90K (czerwona z czarną linią, aby pokazać, że to przechodząca w zerze linia prosta).	83
<b>Rys.6.10</b> Temperaturowa zależność podatności AC dla związku o koncentracji gadolinu: $(1-x)=0.8$ .	84
<b>Rys.6.11</b> Zależność namagnesowania względem temperatury i odwrotność podatności w polu magnetycznym o indukcji $B=1T$ dla $Gd_{0.8}Y_{0.2}NiIn$ .	
<b>Rys.6.12</b> Izotermy namagnesowania dla temperatur: 2K, 5K, 55K, 65K i 75K oraz 100K, 200K, 300K dla $Gd_{0.8}Y_{0.2}NiIn$	85
<b>Rys.6.13</b> Krzywe Arrot w temperaturach: 65K, 70K oraz 75K dla $Gd_{0.8}Y_{0.2}NiIn$ wraz z połączeniem linią prostej przechodzącej w zerze dla temperatury $T_c=70K$ .	86
<b>Rys.6.14</b> Temperaturowa zależność podatności AC dla związku $Gd_{0.5}Y_{0.5}NiIn$ .	86
<b>Rys.6.15</b> Zależność namagnesowania względem temperatury i odwrotność podatności w polu magnetycznym o indukcji $B=1T$ dla związku $Gd_{0.5}Y_{0.5}NiIn$ .	87
<b>Rys.6.16</b> Izotermy namagnesowania w temperaturach 2K, 35K, 40K, 50K, 60K, 140K i 240K dla związku $Gd_{0.5}Y_{0.5}NiIn$ .	88
<b>Rys.6.17</b> Krzywe Arrot dla temperatur od 40K do 60K dla związku $Gd_{0.5}Y_{0.5}NiIn$ .	
<b>Rys.6.18</b> Wykres temperaturowej zależności podatności magnetycznej dla badanych związków szeregu $Gd_{1-x}Y_xNiIn$ o koncentracjach gadolinu: $(1-x)=1; 0.8$ i $0.5$ .	89
<b>Tab.11</b> Parametry oszacowane dla $Gd_{1-x}Y_xNiIn$ podczas pomiarów magnetycznych	
<b>Rys.6.19</b> Zależność temperaturowa podatności magnetycznej AC dla GdPdIn	91
<b>Rys.6.20</b> Zależność namagnesowania względem temperatury i odwrotność podatności w polu magnetycznym o indukcji $B=1T$ dla GdPdIn.	91
<b>Rys.6.21</b> Izotermy namagnesowania dla temperatur: 10K, 50K, 90K, 95K, 100K, 120K, 200K i 300K dla GdPdIn	92
<b>Rys.6.22</b> Krzywe Arrota dla związku GdPdIn w temperaturach: 90K, 100K i 120K - w okolicy przejścia magnetycznego.	93
<b>Rys.6.23</b> Zależność temperaturowa podatności magnetycznej AC dla $Gd_{0.8}Y_{0.2}PdIn$ .	94
<b>Rys.6.24</b> Zależność namagnesowania względem temperatury i odwrotność podatności w polu magnetycznym o indukcji $B=1T$ dla $Gd_{0.8}Y_{0.2}PdIn$ .	94
<b>Rys.6.25</b> Izotermy namagnesowania dla temperatur: 2K, 30K, 75K, 77K, 79K, 81K, 83K, 85K oraz 150K i 300K dla $Gd_{0.8}Y_{0.2}PdIn$ .	95
<b>Rys.6.26</b> Krzywe Arrot wokół temperatury przejścia dla $Gd_{0.8}Y_{0.2}PdIn$ .	96
<b>Rys.6.28</b> Zależność temperaturowa namagnesowania i odwrotności podatności w polu magnetycznym o indukcji $B=1T$ dla $Gd_{0.5}Y_{0.5}PdIn$ .	97
<b>Rys.6.29</b> Izotermy namagnesowania dla temperatur: 2K, 51K do 59K (zagęszczone w okolicy temperatury przejścia) oraz 200K dla $Gd_{0.5}Y_{0.5}PdIn$ .	98
<b>Rys.6.30</b> Krzywe Arrot wokół temperatury przejścia dla temperatur: 52K, 54K, 55K, 56K i 57K dla $Gd_{0.5}Y_{0.5}PdIn$ .	98



<b>Rys.6.31</b> Zbiorczy wykres zależności podatności magnetycznej od temperatury dla koncentracji gadolinu: $(1-x)=1; 0.8$ i $0.5$ dla badanych związków z szeregu $Gd_{1-x}Y_xPdIn$ .	99
<b>Tab.12</b> Parametry oszacowane dla $Gd_{1-x}Y_xPdIn$ podczas pomiarów	100
<b>6.32 a i b.</b> Zależności szerokości linii rezonansowej $DH[Oe]$ w zależności od temperatury dla związków $GdNiIn$ i $GdPdIn$	101
<b>Rys.6.33</b> Linie rezonansowe dla $GdNiIn$ (a) i $GdPdIn$ (b) w wybranych temperaturach.	102
<b>Rys.6.34 a i b</b> $Gd_{1-x}Y_xNiIn$ i $Gd_{1-x}Y_xPdIn$ zależności szerokości linii $DH [Oe]$ od temperatury dla analizowanych związków dla porównania przedstawiono na zbiorczych rysunkach	102
<b>Tab.13</b> Parametry wyznaczone na podstawie pomiarów ESR dla badanych związków $Gd_{1-x}Y_xNiIn$ i $Gd_{1-x}Y_xPdIn$ (a) i (b).	103
<b>Rys.6.35 a</b> – $Gd_{0.5}Y_{0.5}NiIn$ ; <b>Rys.6.35 b</b> - $Gd_{0.5}Y_{0.5}PdIn$ Linie rezonansowe dla związków o 50% zawartości gadolinu dla temperatur: 296K; około 276K; 218K; 165K i 117K.	104

## Rozdział 7 Podsumowanie i dyskusja uzyskanych wyników dla szeregów $Gd_{1-x}Y_xTM$ ( $T=Ni, Pd; M=Sn, In$ )

<b>Rys.7.1</b> Obliczenia struktury elektronowej dla związków $GdNiSn$ i $YNiSn$	110
<b>Rys.7.2</b> Pasma walencyjne dla związku $GdPdSn$	111
<b>Rys.7.3</b> Pasma walencyjne dla związku $GdPdIn$	114
<b>Rys.7.4</b> Porównanie pasma walencyjnego dla związków $GdTAI$ ( $T=Ni, Cu$ i $Co$ )	115
<b>Rys.7.5</b> Porównanie pasm walencyjnych dla związków $GdPdX$ ( $X=In, Ga, Al, Sn, Ge, Si$ )	118
<b>Rys.7.6</b> Obliczenia struktur elektronowych dla $LaNiSn$ i $LaNiIn$	121